



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ŠTÚDIUM VYČERPANIA SÍRANOV V CEMENTOVÝCH  
SPOJIVÁCH**

THE STUDY OF SULFATE DEPLETION IN CEMENT BINDERS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**MICHAL JURKO**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. RADOSLAV NOVOTNÝ, Ph.D.**

**BRNO 2018**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1243/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Michal Jurko**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název bakalářské práce:

Štúdium vyčerpania síranov v cementových spojivách

### Zadání bakalářské práce:

- 1) Charakterizácia vstupných surovín
- 2) Príprava portlandských cementov o rôznej granulometrii
- 3) Popis hydratácie vzorkov izotermickou kalorimetriou
- 4) Návrh prídavku sádrovca k cementu pre optimálny priebeh hydratácie

### Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Michal Jurko  
student(ka)

-----  
Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom vyčerpania síranov v cementových spojivách. V úvode teoretickej časti sú zhrnuté základné poznatky o cementových spojivách. Teoretická časť pokračuje popisom hydratácie portlandského cementu (PC) a stručným popisom vplyvu rôzneho typu mletia na veľkosť častíc PC. V experimentálnej časti boli na guľovom planétovom mlyne za mokra pripravené frakcie PC s rôznou strednou veľkosťou častíc. Na pripravených cementoch sa izotermickou kalorimetriou študovala ich hydratácia, obzvlášť vyčerpanie síranov, precipitácia portlanditu, hodnota tepelného toku a interval indukčnej periódy. V práci sú využité aj analýzy na autogénne zmraštenie, XRD a STA. Vstupnými surovinami sú cementy CEM I 42,5 R (šedý; Českomoravský cement, a.s. – Mokrý, ČR) a síranovzdorný CEM I 52,5 R (biely; Aalborg Portland, a.s. – Aalborg, DK). Na základe analýzy výsledkov bol pre pripravené cementy podaný návrh na korekciu prítomnosti síranových iónov pridaním sadrovca. V prípade CEM I 52,5 R je korekcia odporúčaná, v prípade CEM I 42,5 R nevyhnutná.

## Abstract

This bachelor thesis deals with the study of sulfate depletion in cement binders. Basic knowledge about cement binders is summarised at the beginning of the theoretical part. The theoretical part goes on to describe the hydration of Portland cement (PC) and to briefly describe the influence of different types of milling on PC particle size. In the experimental part, PC fractions of various average particle sizes were prepared on a planetary ball mill for wet conditions. On the prepared cement, their hydration was studied using isothermal calorimetry; especially sulfate depletion, portlandite precipitation, heat flow rate and induction period interval. In the thesis were also used analyzes for autogenous shrinkage, XRD and STA. The input raw materials are cement CEM I 42,5 R (grey, Českomoravský cement, a.s. – Mokrý, Czech Republic) and sulfate-resistant cement CEM I 52,5 R (white, Aalborg Portland, a.s. – Aalborg, Denmark). On the basis of the results analysis, a proposal was made to correct the presence of sulfate ions by adding gypsum in these cements. In the case of CEM I 52,5 R the correction is recommended and in the case of CEM I 42,5 R the correction is necessary.

## Kľúčové slová

portlandský cement, hydratácia, sadrovec, vyčerpanie síranov, izotermická kalorimetria

## Keywords

portland cement, hydration, gypsum, sulfate depletion, isothermal calorimetry

## Citácia

JURKO, Michal. *Štúdium vyčerpania síranov v cementových spojivách*. Brno, 2018. Bakalárska práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

## Prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
Michal Jurko  
16. mája 2018

## Pod'akovanie

Na tomto mieste by som rád pod'akoval vedúcemu svojej bakalárskej práce Ing. Radoslavovi Novotnému, Ph.D za pomoc, odborné rady a čas, ktorý mi venoval pri vypracovávaní tejto bakalárskej práce.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická časť</b>	<b>8</b>
2.1	Charakteristika spojív . . . . .	8
2.1.1	Cement – hydraulické spojivo . . . . .	8
2.2	Portlandský cement (PC) . . . . .	9
2.2.1	Portlandský slinok . . . . .	9
2.2.2	Sadrovec . . . . .	10
2.2.3	Zloženie surovínovej múčky . . . . .	11
2.3	Klasifikácia cementov . . . . .	12
2.4	Hydratácia cementu . . . . .	13
2.4.1	Vyčerpanie síranov . . . . .	15
2.4.2	Zmraštenie betónu . . . . .	16
2.5	Mletie . . . . .	17
2.5.1	Suché mletie . . . . .	18
2.5.2	Mokrú mletie . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentálna časť</b>	<b>19</b>
3.1	Použité suroviny a chemikálie . . . . .	19
3.2	Mletie cementu . . . . .	19
3.3	Veľkosť častíc . . . . .	20
3.4	Simultánna termická analýza (STA) . . . . .	20
3.5	Izotermická kalorimetria . . . . .	21
3.6	Testovanie mechanických parametrov . . . . .	21
3.7	Autogénne zmraštenie . . . . .	22
3.8	Fázové zloženie (XRD) . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskusia</b>	<b>23</b>
4.1	Veľkosť častíc . . . . .	23
4.1.1	Simultánna termická analýza . . . . .	26
4.2	Izotermická kalorimetrie . . . . .	27
4.3	Testovanie mechanických parametrov . . . . .	38
4.4	Autogénne zmraštenie . . . . .	39
4.5	Fázové zloženie . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Záver</b>	<b>44</b>
	<b>Literatúra</b>	<b>45</b>

<b>Zoznam použitých skratiek</b>	<b>48</b>
<b>A Grafy z testovania mechanických parametrov</b>	<b>50</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Medzi najdôležitejšie stavebné materiály patrí bezpochyby cement. Cement sa používa ako spojivo na zabezpečenie pevnosti, tuhosti a stability stavebných konštrukcií. Aby konštrukcie dosiahli požadované parametre úžitkových vlastností a boli realizovateľné, musí aj cement spĺňať určité požiadavky. V súčasnej dobe sú však požiadavky na tento materiál stále väčšie a to odkrýva nové oblasti vo výskume cementu, resp. betónu.

Jednou z hlavných požiadaviek je pevnosť betónu, kde cement figuruje ako základná zložka. Pokroky v technológii betónu ponúkajú rôzne metódy zvýšenia jeho kvality. Počínajúc znížením vodného súčiniteľa a použitím správnych plastifikátorov a superplastifikátorov, cez úpravu veľkosti častíc mletím prípadne pridaním rôznych minerálnych či iných zložiek do portlandského cementu, až po ošetrovanie betónu počas hydratácie PC. S rastom požadovaných pevností sa však stávajú vlastnosti každej jednej zložky betónu kritickými.

Veľmi dôležitú rolu hrá pri tvorbe pevností hydratácia cementu. Tento proces oslovuje mnohých výskumných pracovníkov. Pochopenie technologických vlastností PC má z hľadiska technológie betónu zásadný význam. Posunutie počiatku hydratácie a konca doby tuhnutia alebo regulácia tvorby hydratačného tepla sú pri tomto procese zásadné.

Práca sa zaoberá prípravou PC s rôznou strednou veľkosťou častíc pomocou mletia na gul'ovom planétovom mlyne za mokra. Vstupnými surovinami na prípravu týchto cementov sú CEM I 52,5 R (Aalborg) a CEM I 42,5 R (Mokrá). Cieľom práce je popísať priebeh hydratácie pripravených cementových spojív izotermickou kalorimetriou. Táto metóda je použitá na štúdium vyčerpania síranov v týchto spojivách a následne bude podaný návrh na prídavok sadrovca ako regulátora tuhnutia, pre optimálny priebeh hydratácie daného PC.

Ďalej sú v práci študované mechanické vlastnosti pripravených PC. Taktiež autogénne zmrštenie a je realizovaná aj analýza fázového zloženia (XRD) a termická analýza (STA). Takto získané údaje môžu byť do budúcnosti nápomocné pri príprave vysokohodnotných betónov na báze PC.

## Kapitola 2

# Teoretická časť

### 2.1 Charakteristika spojív

Spojivá sú látky alebo zmesi látok, ktoré majú schopnosť samovoľného spevňovania; tým spájajú zrnité systémy v pevný, kompaktný celok. Podmienkou k správnej funkcii spojiva sú tieto jeho vlastnosti:

- (a) na začiatku pôsobenia má byť tekuté, aby sa následne mohlo rozmiešať na povrchu a v póroch zrnitého systému,
- (b) musí zmáčať povrch spojovaného materiálu (výplne) a vytvárať tak adhézne spoje,
- (c) po vhodnej dobe sa musí spojivo samovoľne spevniť (vyparením rozpúšťadla, vysušením gélu, chemickou reakciou a pod.),
- (d) adhézne spoje musia zostať pevné aj po zatuhnutí spojiva [23].

#### 2.1.1 Cement – hydraulické spojivo

Cement je prášková, hydraulická, anorganická látka, ktorá po zmiešaní s vodou vytvára pastu, ktorá tuhne a tvrdne v dôsledku hydratačných reakcií a procesov [25]. Hydraulické tvrdnutie je dôsledkom hydratácie vápenatých silikátov a aluminátov [36]. Účinnými zložkami sú zlúčeniny zložené z oxidov:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z chemického hľadiska možno rozdeliť rôzne druhy cementov do troch skupín:

- (a) Silikátové cementy, ktorých najvýznamnejším zástupcom je PC,
- (b) Hlinitanové cementy s prevahou hlinitanov vápenatých,
- (c) Iné cementy, napr. železitanový, chromitanový a pod. [23].



## 2.2 Portlandský cement (PC)

Portlandský cement je najviac používaným druhom cementu pri výrobe betónu a malty. Vzniká drevním, mletím a homogenizáciou surovín vhodného zloženia (vápence, íly alebo hliny) a následným výpalom pripravenej surovinovej zmesi nad medzu slinutia. Teplota výpalu je cca 1 450 °C. Tým vzniká medziprodukt - slinok [47]. Po výpale a rýchlom ochladení sa zo slinku jemným mletím (merný povrch > 2 250 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) so sadrovcom získa PC.

Chemické vlastnosti cementov vychádzajú z ich mineralogického zloženia. V portlandskom slinku bolo doposiaľ popísaných viac než 25 minerálnych fáz, ktoré avšak môžu obsahovať aj malé množstvo prímiesí, v takom prípade hovoríme o tzv. technických fázach [47]. Rozhodujúci význam pre vlastnosti cementu majú štyri hlavné minerálne fázy, ktoré ovplyvňujú napríklad rýchlosť hydratácie a výsledné pevnosti betónu. Základné slinkové minerály spolu s ich charakteristikou sú uvedené v tabuľke 2.1.

Tabuľka 2.1: Základné slinkové minerály a ich charakteristika [45]

Systematický názov	Skratka	Obsah [%]	Teplota tvorby [°C]	Hydr. teplo [kJ·kg <sup>-1</sup> ]	Rýchlosť hydr.
trikalcium silikát	C <sub>3</sub> S	37 – 75	1250 +	500	rýchla
dikalcium silikát	C <sub>2</sub> S	5 – 40	700 +	250	stredná
trikalcium aluminát	C <sub>3</sub> A	3 – 15	900 +	910	veľmi rýchla
tetrakalcium aluminát ferit	C <sub>4</sub> AF	9 – 14	700 +	420	rýchla
oxid vápenatý	CaO	< 4	-	-	pomalá
oxid horečnatý	MgO	< 6	-	-	pomalá

Skratky<sup>1</sup> sa bežne používajú v cementárskej terminológii najmä kvôli sprehl'adeniu a kvôli komplikovanosti vzorcov vzniknutých zlúčenín, resp. fáz cementu.

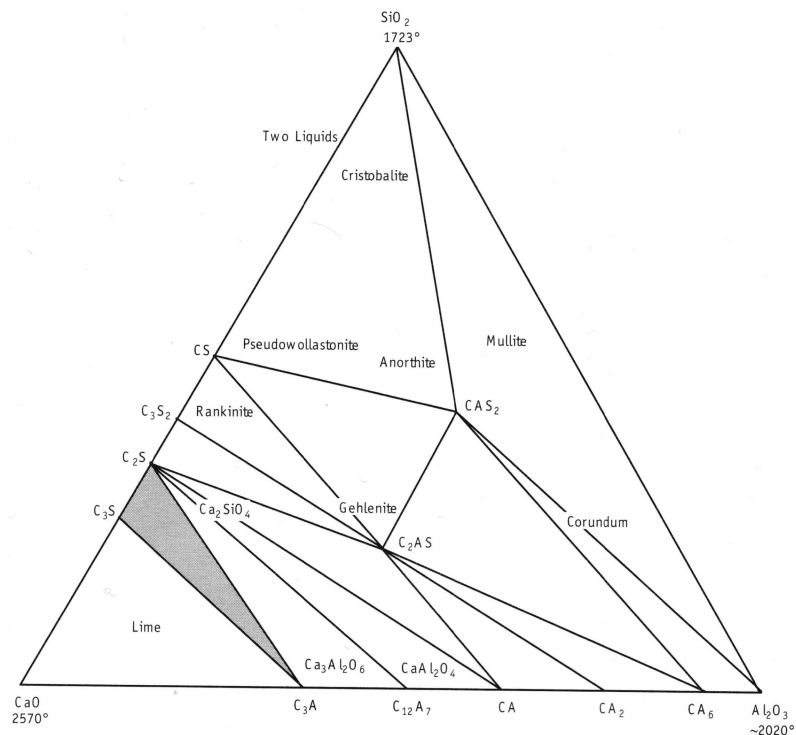
Vedľajšia zložka ako CaO (voľné vápno) je v slinku prítomná v dôsledku neúplného zreagovania CaO so zmesou surovín a jednak v dôsledku rozpadu C<sub>3</sub>S, ktorému sa nedá nikdy úplne zabrániť. Obsah vápna v slinku sa v praxi označuje ako tvrdé pálené vápno a bežne sa pohybuje okolo 2 %. V dôsledku tvorby pri nižších teplotách, ako je teplota tvorby slinkových minerálov, najmä C<sub>3</sub>S, je tvrdé (ostré) pálené vápno hutné, má vysokú objemovú hmotnosť, malý špecifický povrch a nízku aktivitu. Aktivita tvrdého páleného vápna je menšia ako 50 °C na dobu dlhšiu ako 15 min. Rýchlosť hydratácie CaO, ako aj MgO (periklas) v PC je pomalá [23, 46].

### 2.2.1 Portlandský slinok

Jedna z dvoch hlavných zložiek PC je portlandský slinok, ktorý je produktom výpalu surovinovej múčky. Kľúčový je adekvátny obsahový pomer štyroch hlavných, tzv. hydraulických oxidov – CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pomer obsahu CaO, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v surovinovej múčke je volený tak, aby zloženie výslednej zmesi po výpale spadalo do oblasti ternárneho fázového diagramu ohraničeného fázami C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S a C<sub>3</sub>A (obrázok 2.1), pretože iba v tejto oblasti môžu tieto fázy koexistovať [1].

Cementy, ktoré sú vyrobené z portlandského slinku s väčším obsahom CaO, produkujú značné hydratačné teplo, majú vyššie počiatočné pevnosti, dlhodobú pevnosť a rýchlejšie tuhnú a tvrdnú. So zvýšeným obsahom SiO<sub>2</sub> v slinku klesajú počiatočné pevnosti, naproti tomu dlhodobé pevnosti

<sup>1</sup>C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Š = SO<sub>3</sub>; H = H<sub>2</sub>O



Obrázok 2.1: Oblast' existencie  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_3A$  v ternárnom fáz. diagrame  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  [1]

dosahujú vysoké hodnoty a aj vďaka tomu je cement odolnejší voči agresívnemu prostrediu [8]. Ak by sa surovinová múčka na prípravu portlandského slínku skladala iba z  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , bola by potrebná pre jej výpal veľmi vysoká teplota, keďže prítomnosť a vlastnosti oxidu železa ( $Fe_2O_3$ ) znižujú túto teplotu [1].

### 2.2.2 Sadrovec

Druhá zložka PC je síran vápenatý vo forme sadrovca ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ), anhydridu ( $CaSO_4$ ), hemihydrátu ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ), alebo ich zmesí [1]. Využíva sa k upraveniu technicky dôležitých vlastností cementu, ako predovšetkým počiatok tuhnutia, kde je potrebná prísada sadrovca, no iba v nevyhnutnom, respektíve optimálnom množstve [11]. V praxi sa využíva najčastejšie priemyselný energosadrovec, prípadne chemosadrovec. Prírodný sadrovec sa vzhľadom k náročnosti ťažby a obmedzenej dostupnosti v určitých regiónoch používa len zriedka. Primárne je však pre obe strany, producenta aj spotrebiteľa výhodnejšie predávať a spracovávať túto komoditu práve vo forme priemyselných sadrovcov, ktoré predstavujú plnohodnotnú náhradu nákladnejšieho, prírodného sadrovca.

Energosadrovec je priemyselný sadrovec, ktorý vzniká spaľovaním fosílnych palív obsahujúcich síru. Spaľovanie má za následok emisiu značného množstva oxidu siričitého. Jedná sa najmä o spaľovanie čierneho a hnedého uhlia a tiež topných olejov z ropy. Snahy o zníženie dopadu tohto procesu na životné prostredie viedli k vývoju metód odsírovania spalín. Metóda odsírovania je niekoľko, no výhodný je najmä postup, ktorý vedie k relatívne čistému síranu vápenatému (anhydridu alebo dihydrátu) [6, 47].

Chemosadrovec vzniká v potravinárskych, sklárskych a chemických prevádzkach a takisto tam, kde sa vyskytujú odpadné vody s obsahom  $\text{SO}_4^{2-}$ , ktoré je potrebné desulfatovať vápencom vo vodnom prostredí. Väčšinou ide o produkty chemicky veľmi čisté. Obsah sadrovca a anhydritu predstavuje minimálne 90 %, kde základnou zložkou chemického sadrovca je síran vápenatý (anhydrid, hemi- či dihydrát) [17].

### 2.2.3 Zloženie surovinovej múčky

Vlastnosti slinku závisia na spôsobe tepelného spracovania, na úprave slinku mletím, prípadne na prídavku ďalších látok k cementu [23]. Ako už bolo spomenuté v kapitole 2.2.1, pre chemické zloženie má primárny význam pomer základných oxidov:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Na vyjadrenie týchto pomerov sa využívajú tzv. moduly (hydraulický, silikátový, hlinitanový), ktoré charakterizujú ich zastúpenie v slinku vyrábaným vysokoteplotnou syntézou z vhodných prírodných surovín obsahujúcich uvedené oxidy [26].

#### Hydraulický modul

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.1)$$

Jeho číselná hodnota sa pohybuje v pomerne širokom rozmedzí 1,7 – 2,4. Cementy vykazujúce vyšší  $M_H$  ako 2,4 sa vyznačujú spravidla vyšším obsahom  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_3\text{A}$ . Na výpal týchto cementov je potrebná vyššia teplota, výrazné sú svojimi počiatočnými pevnosťami, väčším hydratačným teplom, nižšou objemovou stálosťou a zníženou odolnosťou voči agresívnym látkam (síranovým vodám) [45, 23].

#### Silikátový modul

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.2)$$

Jeho hodnota sa pohybuje v rozmedzí od 1,7 do 2,7, spravidla ale v užšom 2,4 až 2,7. So zvyšujúcou sa hodnotou  $M_S$  sa zvyšuje obsah kalcium silikátov v surovinovej múčke a tým pádom sa zvyšuje aj teplota výpalu tejto múčky (tabuľka 2.1). Cementy pomalšie tuhnú, avšak vykazujú pri zhodnom  $M_H$  vyšší stupeň odolnosti voči agresívnym prostrediam [45, 23].

#### Hlinitanový modul

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.3)$$

Modul nadobúda hodnoty v rozmedzí 1,5 až 2,5 – u bielych cementov dosahuje podstatne vyšších hodnôt ( $M_A > 8$ ), keďže tento cement obsahuje minimálne (< 1 %) množstvo farbiacich oxidov, ako je napríklad  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . S rastúcou hodnotou  $M_A$  sa zvyšujú počiatočné pevnosti cementu, zvyšuje sa hydratačné teplo a zmrštenie cementu. Súčasne sa znižuje odolnosť voči chemickým vplyvom [45, 23, 25].

## 2.3 Klasifikácia cementov

Základná charakteristika, rozdelenie cementov do pevnostných tried a ich zloženie je špecifikované v ČSN EN 197-1 ed. 2 [18]. Cementy určené pre všeobecné použitie sa rozdeľujú do piatich hlavných tried podľa ich zloženia:

- CEM I – PC
- CEM II – PC zmesový
- CEM III – vysokopecný cement
- CEM IV – pucolánový cement
- CEM V – zmesový cement

Cementy sa taktiež delia do troch tried normalizovaných pevností, čo značí pevnosť v tlaku v MPa po 28 dňoch:

- 32,5
- 42,5
- 52,5

A podľa vývoja počiatkových pevností sa cement člení na:

- N – normálny (normal) vývoj počiatkovej pevnosti
- R – rýchly (rapid) vývoj
- L – pomalý (leisurely) vývoj

Počiatkovou pevnosťou cementu rozumieme pevnosť po 2 a 7 dňoch. Stanovenie sa prevádza podľa ČSN EN 196-1 [19]. Pre každú triedu normalizovaných pevností sú stanovené dve podtriedy počiatkových pevností, podtrieda s normálnymi počiatkovými pevnosťami, označovaná N a podtrieda s vysokými počiatkovými pevnosťami, označovaná R. Požadované mechanické a fyzikálne hodnoty sú uvedené v tabuľke 2.2.

Pre výrobcov cementu sú normy stanovené tak, ako ich vidíme v tabuľke 2.2. Avšak pre výrobcov betónu sú kľúčové pevnosti po 24 hodinách. Je to tak najmä z dôvodu spracovateľnosti betónu ako stavebného materiálu pri debniacich prácach. Keďže betónovú konštrukciu je možné oddebnit' až vtedy, keď zatvrdnutý betón dosiahol pevnosť, ktorá zabezpečí, že v čase oddebňovania bude schopná prenášať všetky zaťaženia vyplývajúce z ďalších fáz výrobného procesu [7].

Jednou z podtried PC je aj tzv. biely cement. Ako biely je označovaný vďaka svojej bielej farbe, čo zapríčiňuje nepatrný hmotnostný obsah minerálu  $C_4AF$ , čo nositeľ  $Fe^{3+}$  iónov v PC. Železité ióny, resp. železo v elementárnej forme prítomné v cemente, totiž spôsobuje charakteristické sivé sfarbenie cementu. Biele cementy sú vyrábané z veľmi čistého vápenca a veľmi jemne namletého piesku, alebo aj z tzv. bieleho kameniva (biela žula, biely mramor, a rozdrvený pálený kremeň) a sú používané pre špeciálne architektonické účely. Podľa väčšiny štátnych noriem tieto cementy môžeme charakterizovať ako cementy s nízkym obsahom alkálií ( $< 0,3\%$ ) a vysokou odolnosťou voči pôsobeniu síranov [12].

Tabuľka 2.2: Normované mechanické a fyzikálne hodnoty cementu [19]

Pevnostná trieda	Pevnosť v tlaku [MPa]				Počiatok tuhnutia [min]	Objemová stálosť [mm]
	Počiatočná pevnosť		Normalizovaná pevnosť			
	2 dni	7 dní	28 dní			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	-				

## 2.4 Hydratácia cementu

Hydratácia cementu predstavuje súhrn chemických reakcií medzi cementom a vodou, pričom cement (betón) prechádza z ľahko spracovateľnej plastickej hmoty do materiálu tvrdého a mechanicky odolného [14]. Proces hydratácie cementu delíme do piatich štádií (obrázok 2.2):

### A) Zmiešanie s vodou

V priebehu tohto štádia sú z rôznych fáz PC uvoľňované ióny do roztoku. Proces rozpúšťania je relatívne rýchly a hydratácia je silno exotermická. Povrch častíc cementu sa začína pokrývať hydratovaným kremičitanom vápenatým (CSH gél) vytvoreným z  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$  iónov pochádzajúcich zo silikátových fáz slinku (rovnica 2.4), a ettringitom ( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ) vytvoreným reakciou iónov  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$  pochádzajúcich z intersticiálnej fázy a z rôznych foriem síranu vápenatého. Ettringit zabráňuje príliš rýchlej hydratácii  $\text{C}_3\text{A}$  fázy. Vlastnosti a zloženie CSH gélu závisia od pomeru cementu s vodou, od teploty pri tuhnutí a iných faktorov. Ihlicová morfológia ettringitu prispieva aj k počiatočnej pevnosti a ku zmršteniu betónu ďaleko viac ako CAH fázy, ktorá by nezávisle vznikala, ak by v cementovej paste nebol prítomný sadrovec, resp. takmer žiadne síranové ióny.



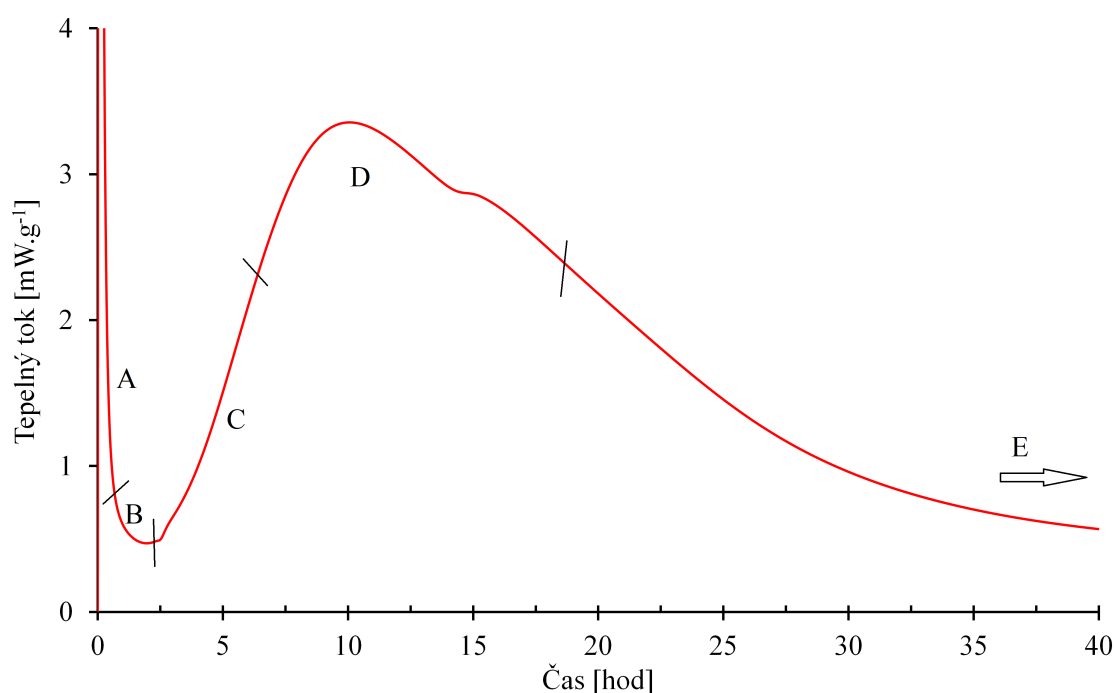
### B) Indukčná perióda

Rýchle vzrastajúca hodnota pH a koncentrácia  $\text{Ca}^{2+}$  iónov v zmesovej vode znižuje spolu s hydrátmi vytvorenými na povrchu častíc rozpustnosť fáz portlandského slinku. Vývoj tepla je značne spomalený. V tomto štádiu hydratácie sa vytvorí ešte malé množstvo CSH gélu. Pokiaľ je v PC vyvážený pomer aluminátových fáz a  $\text{SO}_4^{2-}$  iónov, vznikne tiež malé množstvo ettringitu. V tomto štá-

diu sa zámesová voda stane nasýteným roztokom  $\text{Ca}^{2+}$  a môže dochádzať k precipitácii portlanditu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a to minimálne, vďaka malej rýchlosti tvorby kryštalizačných zárodkov tejto zlúčeniny. Tomuto deju hovoríme vypadnutie prvého portlanditu, ktorý vznikne v podobe jemných kryštálov, najčastejšie doštičkového tvaru. Do istej miery taktiež dochádza k flokulácii zrn.

### C) Počiatok tuhnutia

Hydratácia je na konci indukčnej periódy aktivovaná znížením koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  iónov v roztoku precipitáciou portlanditu. Toto štádium začína v momente, kedy v zámesovej vode už prakticky nie sú žiadne anióny  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Náhle zníženie koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$  opäť naštartuje rozpúšťanie všetkých fáz PC. Hydratované silikátové a aluminátové fázy portlandského slinku začínajú medzi časticami vytvárať väzby, následkom čoho pasta tuhne.



Obrázok 2.2: Všeobecný priebeh hydratácie PC (kalorimetrická krivka)

### D) Tvrdenie

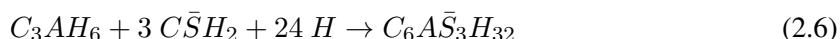
V tejto fáze hydratácie vzniká najväčšie hydratačné teplo, čo je spôsobené hydratáciou silikátových fáz, keďže  $\text{C}_3\text{A}$  je obalený vrstvou ettringitu. Väčšina PC však neobsahuje také množstvo síranových iónov, ktoré by bolo dostačujúce na reakciu s celým objemom aluminátových fáz portlandského slinku. To nastáva väčšinou po 9 až 15 hodinách od zamiešania cementu s vodou. Potom sa ettringit stane nestabilnou zložkou a dôjde k jeho rekryštalizácii za vzniku monosulfátu ( $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ). Vďaka reakcii sa v systéme generuje ďalšie teplo a dochádza k hydratácii nezhydratovaných aluminátových fáz, najmä  $\text{C}_3\text{A}$ , a k urýchleniu hydratácie silikátových fáz slinku,  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$ . Tetraalkcium aluminát ferit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) hydratuje podobne ako  $\text{C}_3\text{A}$ , avšak oveľa pomalšie.

## E) Spomalenie hydratácie

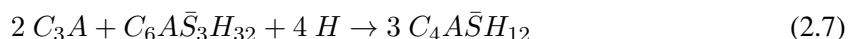
V tomto štádiu sú zrná jednotlivých fáz slinku pokryté vrstvou hydrátov, ktorá je stále kompaktnejšia. Molekuly vody ťažšie prenikajú touto vrstvou k nezhydratovaným časticiam slinku. Rýchlosť difúzie molekúl vody vrstvou novovzniknutých hydrátov spôsobuje spomalenie hydratácie. Hydratovaná cementová pasta má vzhľad kompaktnej amorfnej hmoty, ktorá sa označuje ako „vnútorný produkt“. V tomto a nasledujúcom štádiu nastupuje nárast pevností, kde hrajú hlavnú rolu najmä minerály  $C_3S$  a  $C_2S$ . Hlavná časť tohto postupného narastania pevností prebieha v prvých 28 dňoch, pričom spočiatku prebieha intenzívne a neskôršie sa spomaľuje [1, 14, 26, 28, 31, 43].

### 2.4.1 Vyčerpanie síranov

Dôležitý krok pri výrobe PC spočíva v primiešaní optimálneho množstva síranu vápenatého, dnes prevažne vo forme ekonomicky a ekologicky dostupnejšieho energosadrovca prípadne chemosadrovca. Podľa spôsobu vzniku sa tieto rôzne typy sadrovcov líšia svojou rozpustnosťou a rýchlosťou rozpúšťania. Koncentrácia síranových iónov potom ovplyvňuje kinetiku reakcie s  $C_3A$  a hydroxidom vápenatým (portlanditom, CH) za tvorby ettringitu ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ , označovaného tiež trisulfát, resp. AFt fáza) s následným rozdielnym retardačným efektom. Vznik ettringitu hydratáciou fázy  $C_3A$  a následnou reakciou s hydratovaným CSH gélom (rovnica 2.4) sa dá popísať rovnicou 2.5 a rovnicou 2.6 [37].

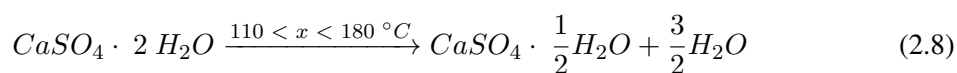


Ettringit tvorí na povrchu hydratujúcich zŕn dočasne relatívne stabilnú ochrannú vrstvu, ktorá zabraňuje možnej rýchlej hydratácii  $C_3A$ . V priebehu druhého štádia hydratácie cementu – indukčnej periódy, dôjde v prípade optimálneho obsahu sadrovca k vyčerpaniu jeho pevnej formy a dochádza k desorpcii  $SO_4^{2-}$  iónov nasorbovaných v CSH gély. Ettringit sa tak stane nestabilnou zložkou a reakciou s nezhydratovaným trikalciom aluminátom čiastočne rekryštalizuje na monosulfoaluminát (AFm) podľa rovnice 2.7.



Pri neprítomnosti sadrovca, prípadne iných regulátorov tuhnutia by  $C_3A$  reagoval veľmi rýchlo za vzniku stabilnej fázy  $C_3AH_6$  čo by malo za následok príliš rýchle „bleskové“ tuhnutie, v angličtine nazývané tiež *flash set*.

Pokiaľ by teplota v priebehu domieľania PC so sadrovcom presiahla 110 °C, došlo by k dehydratácii sadrovca na hemihydrát, ktorý je lepšie rozpustný ako dihydrát a to by spôsobilo vyššiu počiatočnú koncentráciu  $SO_4^{2-}$  iónov. To by malo za následok zvýšenie tvorby ettringitu na povrchu aluminátových fáz a teda zlepšenie reologických vlastností spojiva na počiatku hydratácie. Pokiaľ by však príliš veľká časť sadrovca bola premenená na hemihydrát (rovnica 2.8), mohlo by dôjsť k tzv. falošnému tuhnutiu (*false set*), ktorý sa prejavuje rýchlym zatuhnutím cementu, ihneď po pridaní zámesovej vody [10]. Napriek tomu je potrebné dôkladné monitorovať teplotu v priebehu mletia slinku a sadrovca. V niektorých prípadoch je teplota pri mletí PC regulovaná rozprášením vody v priebehu mletia [1].



Hydratácia cementu, ako aj vyčerpanie síranov sú procesy bežne analyzované pomocou izo-termickej kalorimetrie, kde výstupom je kalorimetrická krivka. Závislosť tepelného toku na čase. Hlavný hydratačný pík predstavuje hydratáciu silikátových fáz. Vyčerpanie síranov a hydratovanie aluminátových fáz pozorujeme na nasledujúcom, o čosi menšom vývoji hydratačného tepla [28].

#### 2.4.2 Zmraštenie betónu

Pod pojmom zmraštenie sa rozumie zmena zdanlivého objemu materiálu. Zdanlivý objem je objem, ktorý vidíme voľným okom a neuvažujeme vnútornú štruktúru alebo pórovitosť materiálu. Povedzme, že betónový hranol – skúšobné teleso s rozmermi  $20 \times 20 \times 100$  mm má zdanlivý objem  $40\,000 \text{ mm}^3$ . Absolútny objem, objemová hmotnosť alebo objem pevných zložiek predstavuje tú časť zdanlivého objemu, ktorú skutočne vyplňuje pevná látka. Pre porovnanie trámiky s rôznym obsahom vzduchových bublín môžu mať rovnaký zdanlivý objem, ale rôzny absolútny objem. Funkciou absolútneho objemu je ich hmotnosť [1].

Ku zmrašteniu dochádza u každého betónu, malty, cementovej pasty, pokiaľ nie je dostatočne alebo vôbec ošetrovaná. Pod pojmom (vodné) ošetrovanie sa rozumie zaistenie čo najvyššieho stupňa hydratácie materiálu, aby bola dosiahnutá čo najvyššia pevnosť a čo najnižšia permeabilita. Pokiaľ by bežný betón bol ošetrovaný pod vodou, jeho zdanlivý objem má tendenciu paradoxne rásť, obzvlášť na počiatku vodného ošetrovania. Absolútny objem betónu ošetrovaného pod vodou klesá [1].

Zmraštenie ako také, tvorí súhrn elementárnych zmrašení, medzi ktoré patrí plastické zmraštenie, ktoré sa vyvíja, keď sa z povrchu čerstvého betónu odparuje voda. Druhým príspevkom je tzv. zmraštenie od odparovania, ktoré je vyvolané úbytkom vody v stvrdnutom materiáli (betónu, malty, cementovej pasty,...) behom odparovania zámesovej vody. Najväčší význam má, ak je materiál izolovaný od vonkajších vplyvov zabalením do dokonale tesného obalu. Ďalšie príspevky tvoria termálne zmraštenie, ktoré je spôsobené poklesom teploty betónu a zmraštenie vplyvom karbonatácie – pokles pH materiálu v dôsledku reagovania hydratačných produktov cementu so vzdušným oxidom uhličitým, a prípadná iniciácia korózie výstuže [1].

V dôsledku hydratácie cementu sa v materiáli prejavuje autogénne zmraštenie, tiež nazývané zmraštenie od samovysychania, či takisto chemické zmraštenie. Autogénne zmraštenie zhydratovaného spojiva sa odrazí zhruba v 10 % poklese absolútneho objemu bežného betónu. Pri hydratácii bežného cementu je odčerpávaná voda v dôsledku gradientu z pomerne veľkých kapilár, čím dochádza v kapilárnom systéme k tvorbe meniskov. Tie sa pri vysokopevnostných cementoch objavujú v stále užších a užších kapilárach, majú menší polomer a silnejšie pritahujú steny kapilár k sebe, čo vyvoláva rýchly rast ťahových napätí, ktorá spôsobí rýchle autogénne zmraštenie. Výsledné zmraštenie je podobné, ako keď betón vysychá, avšak vysychanie (odparovanie) je lokálny jav, ktorý začína na povrchu materiálu. Naproti tomu samovysychanie prebieha v celom objeme materiálu homogénne [1, 14].



S rastom vodného súčiniteľa sa stáva kapilárny systém hrubší. Dôležitú rolu má aj to, či hydratovaný materiál je betón, ktorý obsahuje kamenivo, ktorého zrná majú spravidla konštantný objem, alebo cementová pasta, ktorá kamenivo neobsahuje a celkové zmraštenie tak bude väčšie [1, 14]. Celkové zmraštenie vyjadruje rovnica 2.9. Ak po zatuhnutí a stvrdnutí cementu jeho zdanlivý objem vzrastie, hovoríme o takzvanom rozpínaní. Príkladom je napríklad rozpínavý PC [11].

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{teplotne} + \varepsilon_{autogenne} + \varepsilon_{odparovanie} \quad (2.9)$$

## 2.5 Mletie

Mletie patrí k najdôležitejším fázam prípravy vstupných surovín pred výpalom surovinovej zmesi a zároveň po výpale, kedy sa portlandský slinok po ochladení a odležaní drtí a melie s definovaným množstvom sadrovca, prípadne s ďalšími hydraulickými prísadami [46]. Najzávažnejším problémom meliaceho procesu je nízka energetická účinnosť a s ňou spojená vysoká spotreba energie. Spolu s výpalom surovinovej múčky sú tieto dva procesy v technológii výroby cementu energeticky najnáročnejšie [15].

Jedna z najznámejších teórií popisujúca spotrebu energie pri mlecom procese (fragmentácii častíc) je Rittingerova teória (1867). Rittinger postuluje, že energia spotrebovaná pri drvení a mletí je priamo úmerná novo vytvorenému povrchu – povrchová teória. Rittinger vo svojich úvahách vychádzal z nárastu povrchu pri fragmentácii kocky s dĺžkou hrany  $D$  na menšie kocky s hranou  $d$ . To znamená, že novo vytvorený povrch je rozdielom povrchov všetkých fragmentov zmenšených o povrch pôvodného telesa (kocky) a všetka dodaná energia je využitá k vytváraniu nového povrchu. Avšak pri zdrobňovaní partikulárnej látky, tvorenej už v počiatkovej fáze veľkým množstvom častíc, sa veľká časť dodanej energie premení v teplo. Pre praktické využitie sa Rittingerov zákon upravuje do integrálnej formy, prezentovanej rovnicou 2.10.

$$A_R = K_R f_c \left( \frac{1}{d_{str}} - \frac{1}{D_{str}} \right) = C_R \left( \frac{1}{d_{str}} - \frac{1}{D_{str}} \right) \quad (2.10)$$

kde  $A_R$  je merná spotreba energie,  $K_R$  Rittingerova konštanta,  $f_c$  pevnosť materiálu v tlaku,  $C_R$  empiricky stanovovaná konštanta úmernosti,  $d_{str}$  a  $D_{str}$  sú stredné priemery zŕn pred zdrobnením a po ňom.

Mimoriadne veľký význam má granulometrické zloženie produktov, práve pri výrobe cementu. Pri mletí surovinovej zmesi okrem častíc požadovanej veľkosti, získame vždy aj častice väčších i menších rozmerov.

Jemnejšie mletie cementárskeho slinku po výpale zlepšuje niektoré vlastnosti cementu. Zvlášť jeho spracovateľnosť, jeho prilnavosť a nepriepustnosť malty. Čím je cement jemnejšie namletý, tým rýchlejšie hydratuje a tým väčšia je jeho počiatková pevnosť. Z reologického hľadiska je zase veľmi jemný cement nežiadúci, pretože jemnejší cement je reaktívnejší, viac silikátovej a intersticiálnej fáze bude v kontakte s vodou, a preto bude vznikať viac ettringitu a na povrchu silikátovej fáze sa bude rýchlejšie vytvárať väčšie množstvo CSH gélu [1]. Pri jeho spracovaní je potrebný vyšší vodný súčiniteľ, prípadne značne väčšie množstvo primieľaného sadrovca. Pri veľmi jemnom mletí existuje riziko aglomerácie častíc. Čím jemnejšieho materiálu chceme dosiahnuť, tým sa pravdepodobnosť aglomerácie častíc zvyšuje [15, 22].

Z hľadiska prípravy a stavu surovinovej zmesi a vzhľadom k použitým tepelným a ďalším agregátom technologickej linky delíme mletie na dva hlavné technologické procesy – suchý a mokrý výrobný proces [15].

### **2.5.1 Suché mletie**

Mletie v neprítomnosti média, tzv. suché mletie, sa používa kdekoľvek, kde by sa v styku s daným médiom mohli meniť niektoré vlastnosti rozmiel'aných hmôt. Taktiež suroviny, ktoré by sa museli po rozomletí za mokra dostatočne sušiť, sa melú vždy za sucha. V dnešnej dobe sa v cementárňach využíva takmer jednotne práve táto technológia mletia.

Pri mletí cementárskeho slinku za sucha však vzduch prítomný v mlyne, neodváža vzniknuté teplo tak účinne, ako akékoľvek prítomné médium, takže teplota môže nadobudnúť vysoké hodnoty. Príliš vysoká teplota pri mletí slinku so sadrovcom je však škodlivá. Teploty vyššie ako 110 až 180 °C spôsobujú totiž dehydratáciu sadrovca, vznik hemihydrátu a takzvané falošné tuhnutie (kapitola 2.4.1). Čo je jav nežiadúci v prípade, že to čo melieme, by mohlo zo vzniknutou vodou reagovať. V prípade mletia slinku však táto vzniknutá voda pôsobí ako intenzifikátor mletia. Najpodstatnejšou nevýhodou suchého mletia je vysoká merná spotreba energie, ktorá býva aj o 30 % vyššia než pri mokrom mletí.

Naopak výhody tohto procesu spočívajú v podstatne menšom opotrebovaní mlecích telies, čo znižuje náklady na ich dopĺňovanie a výmenu. Význam menšieho oteru netkvie iba v životnosti týchto telies, ale aj v tom, že sa získavané produkty menej znečisťujú časticami železa, prípadne jeho oxidmi [15].

### **2.5.2 Mokré mletie**

V porovnaní so suchým mletím má mokré mletie radu výhod. Merná spotreba energie býva o 30 % menšia, naproti tomu mlecí výkon býva až o 15 % vyšší. Získavané produkty majú rovnomernejšie granulometrické zloženie. Vlhké alebo mokré materiály môžu byť mleté bez prechádzajúceho sušenia.

Nevýhodou mokrého mletia je vysoké opotrebovanie mlecích telies a vyloženia mlynov. Náklady spôsobené opotrebovaním mlecích telies a vyloženia mlynu môžu v nepriaznivých prípadoch prevyšovať aj náklady na energiu spotrebovanú na pohon mlynu. Rovnako pri každej odstávke by sa materiál usadený v mlynoch musel odstrániť. Aj preto sa mokré mletie zväčša nepoužíva v jednosmerných prevádzkach, akou je napríklad aj cementárska výroba.

Výhody a nevýhody oboch spôsobov mletia sa koniec koncov vyrovnávajú a rozdiel vo výrobných nákladoch nebýva markantný. Rozhodujúci je ďalší spôsob spracovania rozmiel'aných surovín daného výrobného procesu [15].

## Kapitola 3

# Experimentálna časť

### 3.1 Použité suroviny a chemikálie

- CEM I 42,5 R (šedý; Českomoravský cement, a.s. - Mokrý, ČR)
- CEM I 52,5 R (biely; Aalborg Portland, a.s. – Aalborg, DK)
- Destilovaná voda (FCH VUT)
- Acetón p.a. (PENTA s.r.o.)
- Benzín (medic. čistota)
- Sadrovec (zrážaný) –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (FCH VUT)
- Slnečnicový olej (Vegetol)

### 3.2 Mletie cementu

Na zomletie vybraných cementov bol použitý planétový guľový mlyn značky Fritsch s tromi mlecími miskami. Do všetkých troch oceľových mlecích misiek bolo navážených 250 g oceľových guľičiek s priemerom 5-15 mm. Do misiek sa následne navážilo 150 g cementu a 100 ml acetónu, resp. benzínu.

Acetón sme pri mokrom mletí zužitkovali najmä na zvýšenie mlecieho výkonu a k zníženiu teploty pri mletí. Teplota by totiž nemala presiahnuť 120 °C, keďže nad touto teplotou by mohlo dôjsť k dehydratácii prítomného sadrovca na hemihydrát, čo by následne mohlo spôsobiť falošné tuhnutie, tzv. false set. Vzniknutá voda v tomto prípade ako intenzifikátor mletia nefiguruje, nakoľko máme cement a nie surovinovú zmes, resp. slinok. Pomerne vysoká hodnota entalpického výparného tepla acetónu, nám tiež spomaľuje nárast teploty pri mletí.

Pri výbere acetónu (dimetyl ketónu) ako média, je potrebné zamýšľať sa nad tvorbou diacetónalkoholu. Diacetónalkohol vzniká reakciou karbonylovej skupiny s oxidom hlinitým ako zásaditého katalyzátoru, ktorý je zároveň jednou z hlavných zložiek minerálnych fáz v PC. Množstvo vzniknutého diacetónalkoholu je priamo úmerné teplote mletia, tlaku pri mletí, množstvu acetónu a množstvu oxidu hlinitého v PC. Oxid hlinitý prítomný v PC je viazaný v minerálnych fázach a

vzhľadom na mlecíu teplotu a ostatné parametre, však tvorbu tejto substancie môžeme čiastočne zanedbať. Čiastočne najmä kvôli uvoľňovaniu vody práve pri vzniku diacetónalkoholu, ktorý môže spôsobiť čiastočnú hydratáciu prítomného sadrovca počas mletia. Taktiež dôkladným sušením pri 105 °C sa veľké množstvo diacetónalkoholu, ktorý vytvorí na povrchu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tzv. gél, vyparí. Výsledné množstvo diacetón alkoholu tak bude činiť <3 % [30, 42].

Cementy sa rozdelili do troch frakcií mletím 30 minút, 2 hodiny a 6 hodín. Exponenciálny nárast dôb mletí sme vybrali s predpokladom lineárneho poklesu strednej veľkosti častíc danej frakcie. Každé mletie sa trikrát opakovalo, čiže z každej frakcie sme nakoniec získali približne 1 350 g ( $3 \times 450$  g) pomletého cementu. Pri 6 hodinovej frakcii sa vždy po 3 hodinách mletia dodalo do každej z misiek 80 ml acetónu. Mlelo sa pri konštantnej rýchlosti na stupni 2 (250 ot/min) s pravotočivou rotáciou. Po každom mletí sa cement premiestnil do keramickej misky a nechal sa sušiť v sušiarňi s odťahom na 105 °C [15, 40]. Približne po pol hodine, to jest po odparení acetónu a povrchovej vlhkosti sa cement preosial na vibračnom site s veľkosťou ok 1,6 mm, čím sa od seba oddelil cement a oceľové guľičky. Dobrá prchavosť acetónu bola pri tejto činnosti veľkou výhodou. Preosiaty cement sa opäť vložil do keramickej misky a pokračovalo sa v sušení pri 105 °C minimálne 12 hodín. Po vysušení sa cement zväžil a uložil do suchej a čistej plastovej nádoby, ktorá sa dôkladne uzavrela.

### 3.3 Veľkosť častíc

Analýzu veľkosti častíc sme vykonali na analyzátore Sympatec Helos KR [44]. Tento prístroj umožňuje meranie veľkosti častíc analyzovanej vzorky pomocou laserovej difrakcie. Pri našej analýze sme použili približne 1 g vzorky (cementu), ktorá bola nasýpaná na vibračnú podložku analyzátoru. Naše vlastné meranie prebehlo v intervale od 0,1 do 100  $\mu\text{m}$ . Dáta z jednotlivých objektívov boli matematicky prepočítané do výslednej diferenciálnej a integrálnej distribučnej krivky.

### 3.4 Simultánna termická analýza (STA)

Simultánna termická analýza využíva pre štúdium fyzikálnych vlastností súčasne dve metódy – termogravimetrickú analýzu (TG) a diferenčnú termickú analýzu (DTA).

Termogravimetrická analýza predovšetkým určuje termickú stabilitu materiálu. Z tejto analýzy môžeme zaznamenať rozklad sadrovca aj hemihydrátu, ktorých procesy sú pri nízkom parciálnom tlaku vodnej pary ťažko rozlíšiteľné. Na zvýšenie parciálneho tlaku vodnej pary sa pri analýze použili špeciálne uzavreté nádoby, vďaka ktorým sú rozkladné procesy lepšie rozlíšiteľné.

Diferenčná termická analýza sleduje účinok dodávaného alebo odoberaného tepla na vlastnosti vzorky. DTA meria teplotný rozdiel medzi skúmanou vzorkou a referenčnou vzorkou, pričom referenčná vzorka sa mení lineárne a odpovedá teplote pece. Ako referenčná vzorka bol použitý korund s podobnou veľkosťou častíc, akú mala skúmaná vzorka.

Výsledkom merania STA sú TG/DTA krivky. Kde TG značí závislosť hmotnostného úbytku v hm. % na teplote. Rozdiely teplôt skúmanej vzorky sú registrované v jednotkách  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{mg}^{-1}$  súčasne s teplotou referenčnej vzorky – DTA krivka. Na vlastnú analýzu bol použitý TG/DTA analyzátor SDT Q 600 (TA Instruments)[24]. Analyzovali sa oba vstupné cementy (AA-REF, M-REF) a taktiež ich frakcie, pomleté na guľovom planétovom mlyne za mokra 6 hod (médium – benzín) a za sucha.

### 3.5 Izotermická kalorimetria

Priebeh hydratácie cementu bol analyzovaný pomocou izotermického kalorimetru TAMAir (TA Instruments) [24]. Vzorky boli pripravené zvážení potrebného množstva cementu na predvážkach s presnosťou na 0,01 g. Pri nemletom cemente to činilo 5,00 g, pri frakcii 30 min mletia 4,00 g a pri frakciách 2 hod a 6 hod to predstavovalo 3,00 g. Odvážený cement bol presunutý do plastovej (HDPE) uzatvárateľnej ampule s objemom 20 ml. Vzorky s pridaným množstvom sadrovca, ktorý bol zváženy na analytických váhach s presnosťou na 0,001 g, sa premiešali v trecej miske spolu s odváženým cementom, ktorého bolo v týchto vzorkách práve o hmotnosť pridaného sadrovca menej. Pri cemente CEM I 52,5 R (Aalborg) to boli prídavky s krokom 0,25 % a pri cemente CEM I 42,5 R (Mokrý) s krokom po 0,5 %. Následne sa do ampule pomocou striekačky pridala destilovaná voda, pričom sa dbalo na dodržanie vodného súčiniteľa 0,5.

Spojivo sa v ampule dôkladne premiešavalo pomocou kovového drôtu minimálne 1 min. Ampula sa uzavrela a vložila spolu s referenciou, ktorou bola destilovaná voda do kalorimetru. Množstvo tejto vody zodpovedalo tepelnej kapacite vzorku. Všetkým ampulám bolo pred ich naplnením a meraním ručne zbrúsené dno na brúsnom papieri, za účelom zväčšenia kontaktnej plochy ampula a termočlánok kalorimetru. Meranie prebiehalo pri konštantnej teplote 25 °C celých 48 hod.

### 3.6 Testovanie mechanických parametrov

Skúšobné telesá boli pripravené zmiešaním 400 g cementu s 200 ml destilovanej vody v laboratórnom planétovom miešači Kitchenaid artisan. Vodný súčiniteľ bol zvolený 0,5. Spojivo bolo po pridaní vody do miešača miešané na stupni 2 (60 ot/min) po dobu 90 s, nasledovala 30 s pauza, kedy sa zotrelí zvyšky spojiva zo stien nádoby a pokračovalo sa miešaním ďalších 90 s na stupni 4 (180 ot/min). Cementová pasta bola odliata do dvoch oceľových foriem s rozmermi 20×20×100 mm. Formy boli po vyplnení spojivom prikryté potravinovou fóliou a odložené na rovnom podklade. Po 24 hodinách sa skúšobné telesá vybrali z foriem a uložili do uzatvárateľného tesniaceho obalu spolu s navlhčenou kuchynskou hubkou, ktorá zaistila vlhké prostredie pre hydratáciu cementu [20].

Skúšobné telesá boli pripravené z nemletých cementov (referencií) a z každej mlecej frakcie ako bez, tak aj s prítomnosťou optimálneho množstva sadrovca, ktorého hmotnostný obsah sme určili pomocou vlastnej analýzy izotermickou kalorimetriou (kapitola 3.5). Pri príprave skúšobných telies zmesí, sme optimálny hmotnostný pomer všetkých mlecích frakcií určili pomocou optimalizovaného Andreasenovho modelu distribúcie častíc (rovnica 3.1), pomocou ktorého boli taktiež spracované výsledky z analýzy veľkosti častíc (kapitola 4.1) a kalorimetrické meranie (4.2). Pomer frakcií REF-30-2-6 bol stanovený v prípade cementovej zmesi ZA na 10:0:0:7. Pomer mletých frakcií v ZM bol stanovený na 20:3:2:7. V prípade zmesi s pridaným optimálnym množstvom sadrovca sa hmotnosť tohto sadrovca rovnomerne odčítala od každej pridanej frakcie.

$$CPFT = (d/D)^q \times 100 \quad (\%) \quad (3.1)$$

kde CPFT je kumulatívny podiel častíc,  $d$  veľkosť častíc,  $D$  veľkosť najväčších častíc a  $q$  distribučný koeficient (0,22-0,35).

Všetky pripravené skúšobné telesá boli podrobené skúške v tlaku a skúške v ťahu za ohybu v sériách po 24 hodinách, 7 dňoch a po 28 dňoch. Pri ohybovej skúške bolo skúšobné teleso umiestnené na kovovej podložke s dvomi okrúhlymi podperami, ktoré boli od seba vzdialené 8 cm. Pri skúške

v tlaku sa pevnostná charakteristika skúšobného telesa stanovila jeho plynulým zat'azovaním až do úplného rozrušenia. Všetky merania boli vykonané na hydraulickom lise Betonsystem Desttest 3310.

### 3.7 Autogénne zmraštenie

Zmiešaním 25 g cementu s 25 ml destilovanej vody bola pripravená cementová pasta, ktorá bola následne vložená do latexovej membrány, predstavovanej prezervatívom značky Primeros. Membrána sa uzavrela vlascom s ultra tenkým priemerom a nepotrebný zvyšok sa odstrihol. Pri uzatváraní tejto membrány bola snaha o odstránenie čo najväčšieho počtu nehmotných častíc (vzduchových bublín) z nej. Táto naplnená membrána sa následne zavesila na háčik analytických váh a celý objem bol ponorený do pomerne viskózneho slnečnicového oleja tak, aby sa membrána nedotýkala stien nádoby s olejom. Teplota oleja bola 25 °C. Analytické váhy boli prepojené s osobným počítačom, ktorý zaznamenával hodnotu hmotnosti každých 30 s. Následne sa podľa Archimedovho zákona vypočítala veľkosť zmraštenia analyzovanej cementovej pasty. Celé meranie prebiehalo v klimatizovanom laboratóriu s temperovanou teplotou 25 °C a každá vzorka bola analyzovaná 24 hodín. Na výpočet zmraštenia sme použili vzťah reprezentovaný rovnicou 3.2 [5]. Vo výpočte je zanedbaná hmotnosť a objem prezervatívu a vlasca a taktiež možný vplyv teplotných zmien v dôsledku hydratácie na teplotné zmeny meranej pasty a na hustotu vztlakovej kvapaliny.

$$\Delta V = \frac{m_{olej,t_1} - m_{olej,t_2}}{m_{vzduch} - m_{olej,t_1}} \cdot 100 (\%) \quad (3.2)$$

### 3.8 Fázové zloženie (XRD)

Röntgenová difrakčná analýza (XRD) je metóda založená na difrakcii röntgenových lúčov na kryštalickú vzorku, ktorý je analyzovaný zväčša vo forme prášku [41]. Vzorka (cement) bola vložená na optickú podložku difraktometru. Pri týchto meraniach bol použitý röntgenový difraktometer Empyrean od spoločnosti PAN analytical [35]. Analyzovali sa oba vstupné cementy (AA-REF,M-REF).

## Kapitola 4

# Výsledky a diskusia

V tejto kapitole sú uvedené a diskutované výsledky z plnenia jednotlivých cieľov práce. Vzhľadom k súvislostiam sú ako prvé komentované výsledky z analýzy veľkosti častíc, termickej analýzy (STA) a izotermickej kalorimetrie. Následne sú popísané výsledky testovania mechanických parametrov, výsledky zo skúšky autogénneho zmraštenia spojív a nakoniec je vyhodnotená röntgenová difrakčná analýza (XRD).

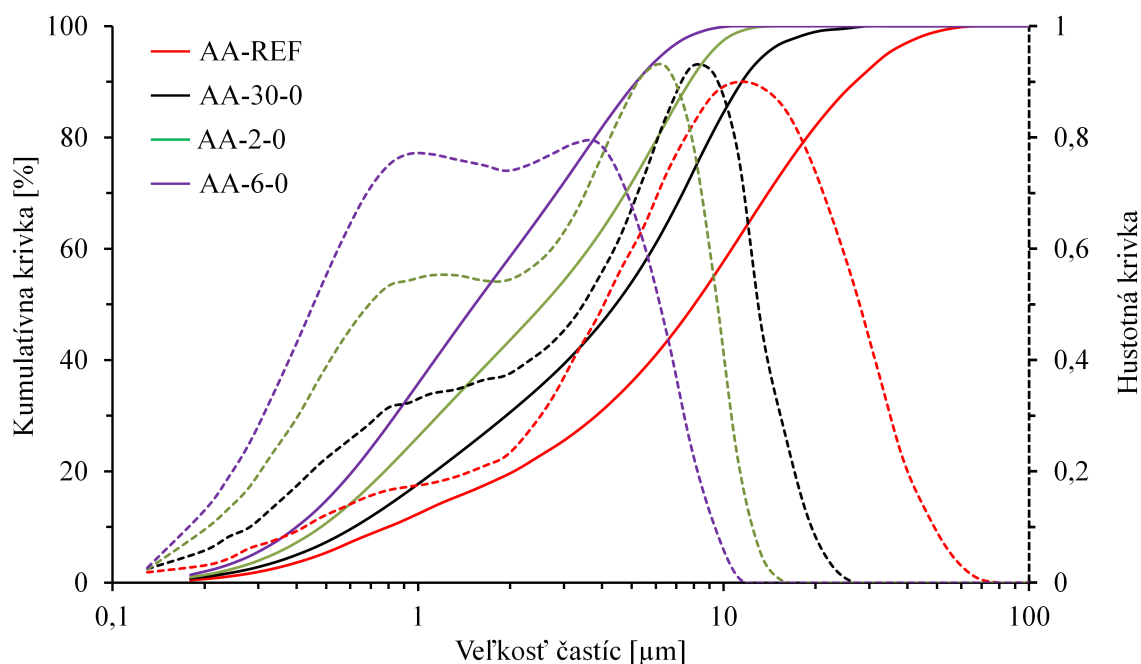
### 4.1 Veľkosť častíc

Výstup z laserovej difrakčnej analýzy tvoria granulometrické krivky, z ktorých boli odčítané veľkosti častíc  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  a  $D_{99}$  (tabuľka 4.1). Výsledky distribúcie veľkosti častíc všetkých mletých frakcií<sup>1</sup> cementu Aalborg (ďalej ako AA) sú uvedené v grafe 4.1 a cementu Mokrá (ďalej ako M) v grafe 4.2. U oboch cementov sa potvrdil približne lineárny pokles strednej veľkosti častíc s exponenciálnym predĺžením doby mletia. Taktiež môžeme konštatovať, že ani v jednom prípade nedošlo k aglomerácií častíc.

Tabuľka 4.1: Parametre veľkosti častíc použitých cementov

Cement	$D_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{99}$ [ $\mu\text{m}$ ]
AA-REF	0,80	8,04	27,18	49,96
AA-30	0,62	4,44	11,58	20,21
AA-2	0,48	2,57	7,82	11,55
AA-6	0,40	1,54	5,21	8,48
ZA	0,55	4,01	21,46	46,30
M-REF	0,89	10,74	37,62	58,19
M-30	0,68	4,44	15,33	25,80
M-2	0,55	2,63	7,90	11,90
M-6	0,48	1,79	5,37	8,63
ZM	0,63	5,13	31,28	55,18

<sup>1</sup>X-Y – typ cementu - čas mletia (30 min, 2 hod, 6 hod)

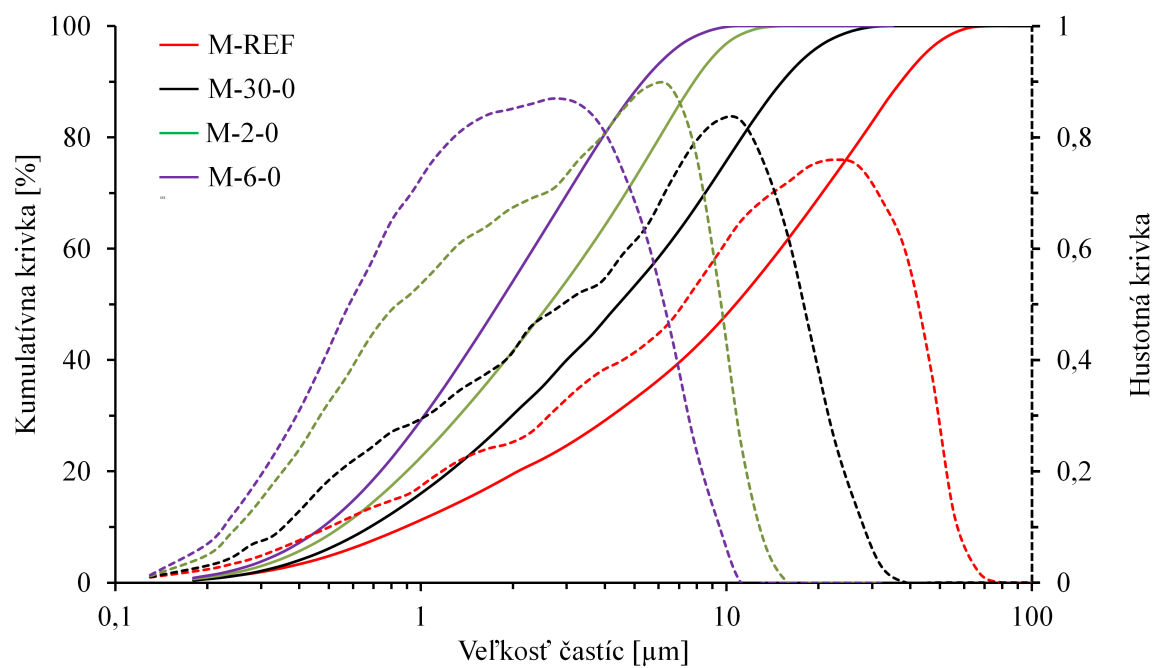


Obrázok 4.1: Distribúcia veľkosti častíc cementov AA

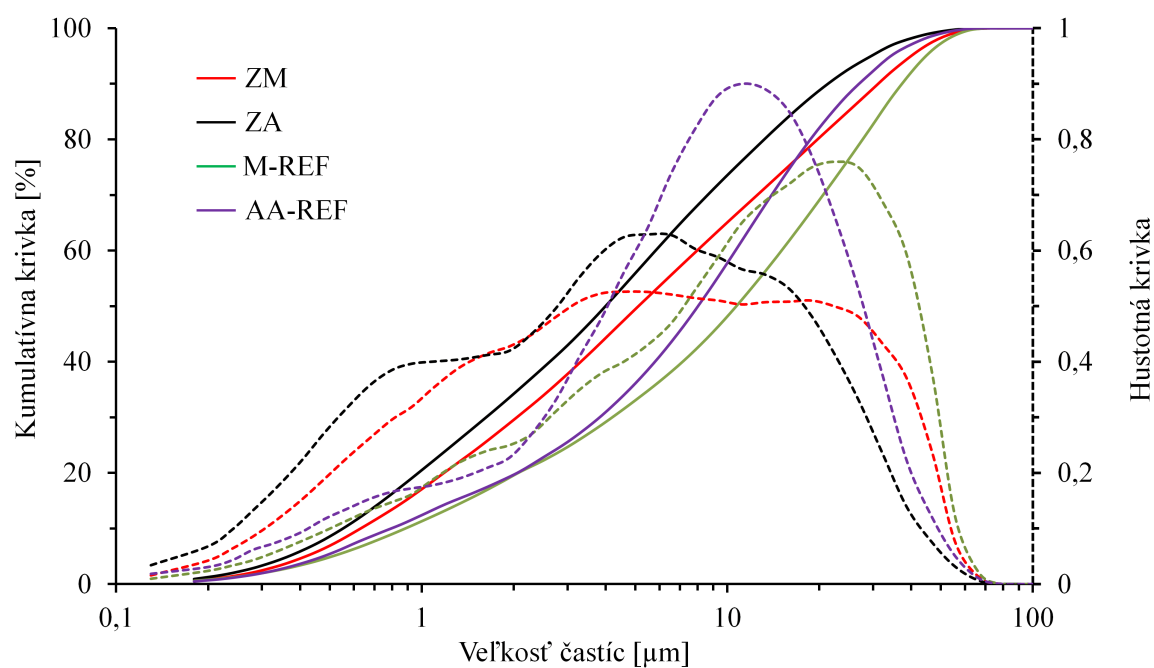
Je zrejmé, že veľkosť najväčších častíc sa v danej frakcii vplyvom mletia značne znižuje. S nárastom mleckej doby je relatívne zníženie veľkosti najväčších častíc čoraz menšie. Naproti tomu veľkosť najmenších častíc je konštantná a použitou metódou mletia, ani s extrémnym predĺžením mlecieho času sa nám nepodarilo dosiahnuť zníženie veľkosti častíc pod  $0,30 \mu\text{m}$ . Súvisí to najmä s účinnosťou a typom mlynu. Ďalšie zmenšenie častíc by bolo možné uskutočniť znížením veľkosti mlecích telies na 1 mm, prípadne použitím iného typu mlynu a taktiež optimalizáciou hmotnostného pomeru médium – cement – mlecie telesá [3, 32].

Z kumulatívnych kriviek cementu AA je zrejmé, že s mletím dochádza k postupnému vzniku bimodálneho rozdelenia veľkosti častíc. Pri AA-6 sú maximá bimodálneho rozdelenia približne rovnako veľké a takmer dochádza k vzniku širokého monomodálneho rozdelenia. V prípade cementu M nebol pozorovaný výrazný vznik bimodálneho rozdelenia veľkosti častíc. Rozdiely v distribúciách častíc môžu byť spôsobené rôznou meliteľnosťou jednotlivých mineralogických fáz ( $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_3\text{A} > \text{C}_2\text{S} > \text{C}_4\text{AF}$ ), ktoré tieto PC obsahujú [9]. Cement AA majoritne obsahuje fázy  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$  a ostatné sú v minoritnom zastúpení. Naopak cement M obsahuje majoritne viac fáz a taktiež má vyšší obsah amorfnej fázy. Je zrejmé, že vplyvom rôznej meliteľnosti jednotlivých fáz dochádza k rozšíreniu distribúcie veľkosti častíc prakticky bez vzniku bimodálneho rozloženia. Opoczky a Gavel [34] pozorovali, že s obsahom stopových prvkov v cemente sa zlepšuje jeho meliteľnosť. Uvažujeme, že cement AA obsahuje menej stopových prvkov ako cement M a teda by sa mal mlieť ťažšie. Tento trend pozorovaný nebol. Cement AA-6 dosiahol menšiu strednú veľkosť častíc ako cement M, ktorý mal o niečo vyššiu východiskovú hodnotu strednej veľkosti častíc. Môžeme tvrdiť, že meliteľnosť bola oboch cementov rovnaká.





Obrázok 4.2: Distribúcia veľkosti častíc cementov M

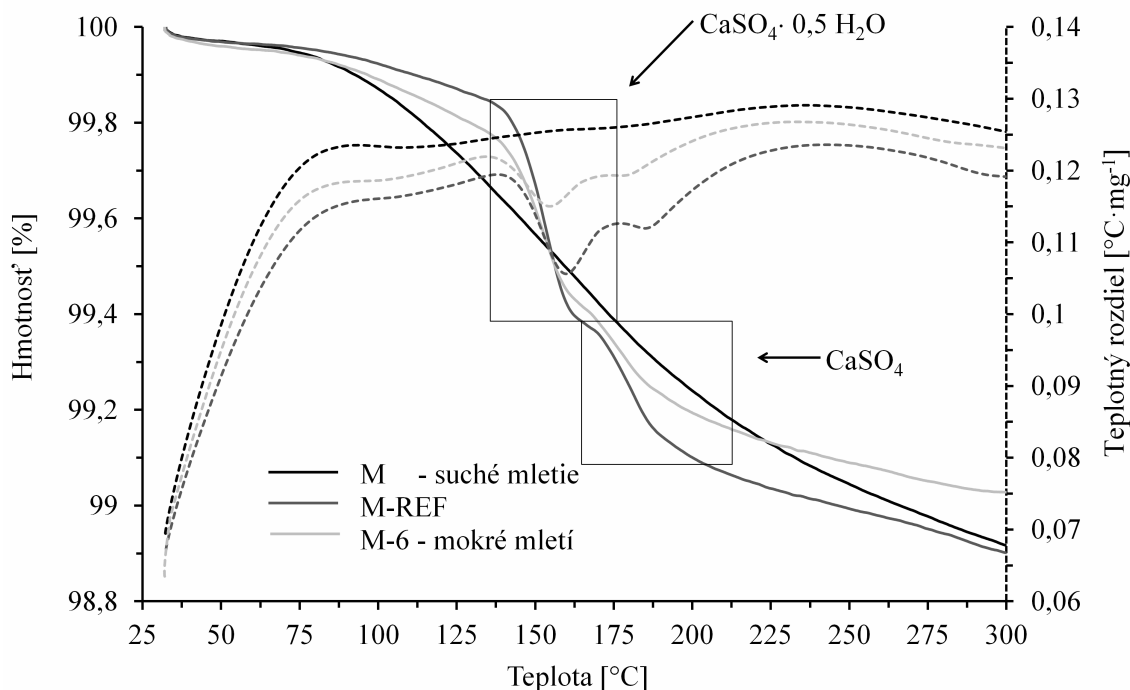


Obrázok 4.3: Distribúcia veľkosti častíc vyskladaných cementových zmesí

Pri vyskladavaní cementových zmesí, či už AA (ZA) alebo M (ZM), sme vychádzali z princípu Andreasenovho modelu distribúcie veľkosti častíc, ktorý je založený na postupnom skladaní hrubších častíc, časticami jemnejšími tak, aby nedochádzalo medzi hrubšími časticami ku vzájomnému kontaktu. Vyskladávanie granulometrie spojiva podľa Andreasenovho modelu (rovnica 3.1) má opodstatnenie najmä v liatych aplikáciách a je štandardne využívaný v oblasti žiarobetónov, kde je kladený dôraz na tokové vlastnosti cementovej pasty [39]. Využitie Andreasenovho modelu vychádzalo z absencie koeficientu  $\alpha$ , ktorý v systéme určuje množstvo jemnej frakcie. Vyskladávanie vychádzalo z presne definovaných meracích rozsahov laserového granulometru, na ktorej bol aplikovaný vzťah Andreasenovho modelu. Množstvo jednotlivých frakcií bolo pokusnou metódou zvolené tak, aby integrálna krivka výsledného cementu mala lineárny charakter (obrázok 4.3). Cieľom tohto, malo byť dosiahnutie podobných reologických vlastností s nemletými cementami. V prípade AA-REF a M-REF môžeme pozorovať výrazné prehnutie integrálnej krivky v oblasti 2-3  $\mu\text{m}$ . Práve vyskladáním krivky dochádza k doplneniu tejto oblasti jemnejšími frakciami cementu. Výsledkom je výrazné rozšírenie hustotnej distribúcie a zlinearizovanie kumulatívnej distribúcie veľkosti častíc.

#### 4.1.1 Simultánna termická analýza

Výstupom pri tejto analýze sú TG/DTA krivky analyzovaných vzoriek. Pri vlastnom meraní sme použili nemleté vzorky, vzorky mleté za mokra (6 hod) a vzorky mleté za sucha. To platí pre oba cementy – CEM I 42,5 R (cement M) aj CEM I 52,5 R (cement AA).

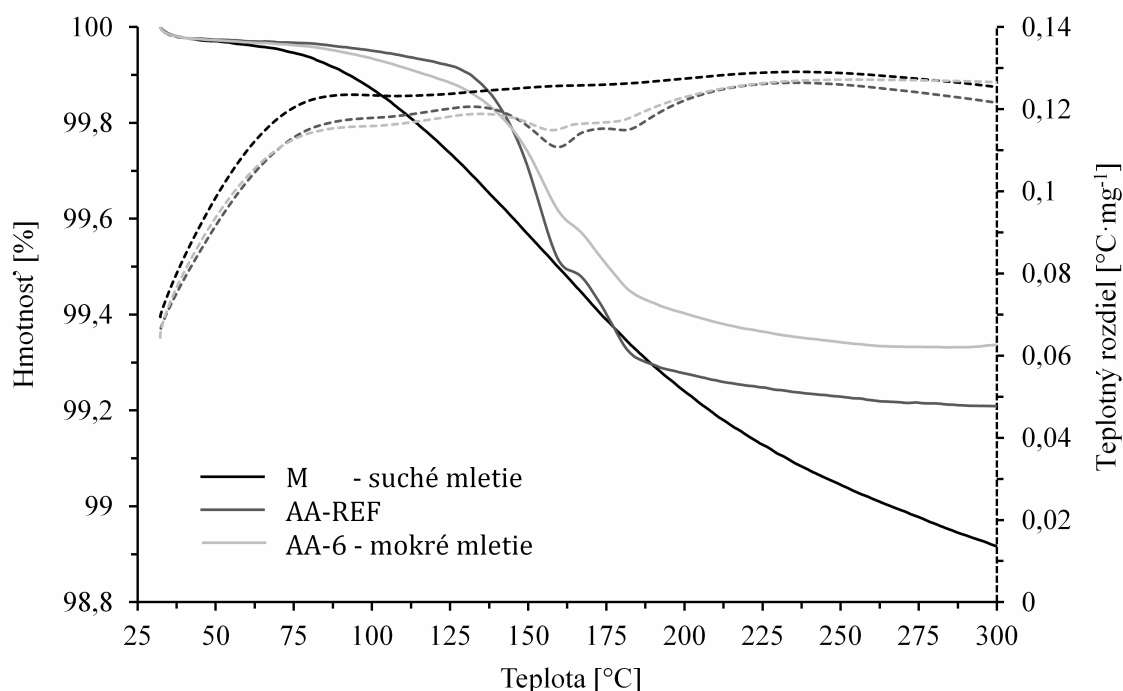


Obrázok 4.4: TG/DTA krivky cementov M

Pri porovnaní TG kriviek cementu M (obrázok 4.4) a cementu AA (obrázok 4.5) môžeme vidieť, že AA-REF podlieha menšej skokovej zmene hmotnosti ako M-REF, v dôsledku menšieho obsahu sadrovca v tomtoemente. Pri mletí za sucha nepozorujeme, ani u jedného cementu žiadne

skokové zmeny hmotnosti. To je spôsobené dehydratáciou sadrovca pri tomto type mletia. Pri mokrom mletí u oboch cementov je pokles jednotlivých dejov menší, čo môže byť spôsobené čiastočnou hydratáciou sadrovca v priebehu mletia, v dôsledku uvoľňovania vody pri vzniku diacetónalkoholu (kapitola 3.2). Taktiež to môže byť spôsobené vyššou náchylnosťou jemného cementu na sorpciu vzdušnej vlhkosti. Na krivke mletého cementu za mokra je tiež vidieť mierny posun rozkladných procesov k nižšej teplote, čo korešponduje s menšou veľkosťou kryštálov sadrovca spôsobenou mletím.

Na DTA krivkách je vidieť, že mletím cementu dochádza k znižovaniu intenzity skúmaných endotermických či exotermických procesov. To môže byť spôsobené najmä poklesom množstva sadrovca. Mletím sa taktiež zvyšuje celková hodnota dosiahnutého teplotného rozdielu. Analyzované skokové zmeny na TG/DTA krivkách sú pozorované v oblasti 110-180 °C.

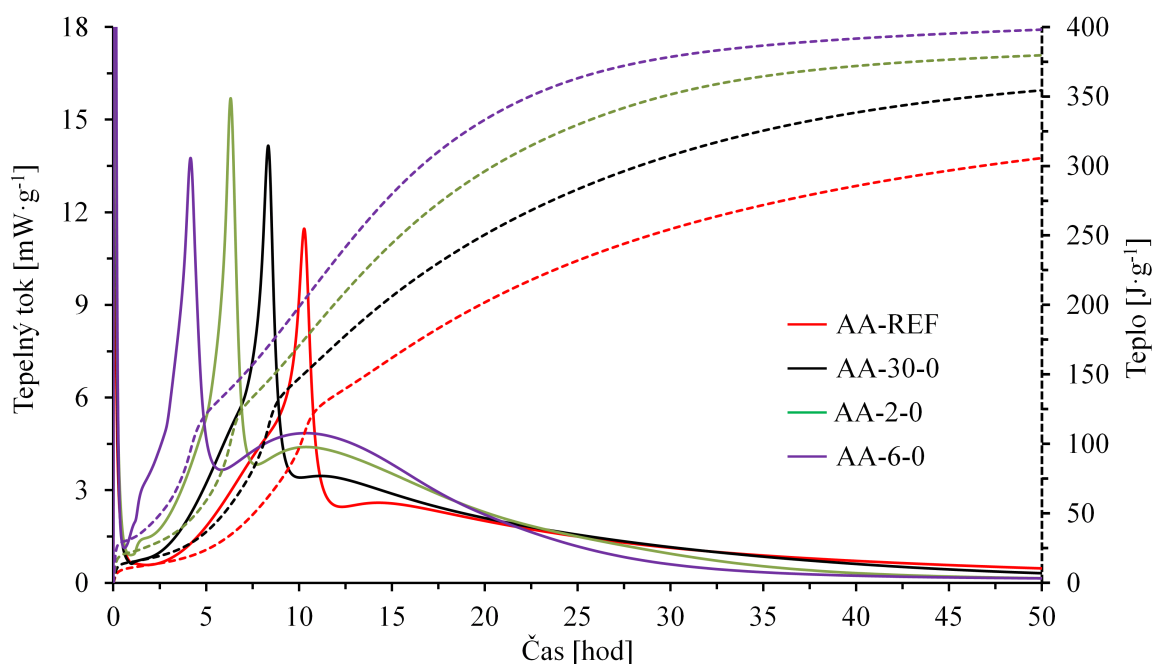


Obrázok 4.5: TG/DTA krivky cementov AA

## 4.2 Izotermická kalorimetrie

V tejto kapitole budú prezentované výsledky kalorimetrického merania, bez komentovania prvého štádia hydratácie (kapitola 2.4), keďže neboli použité Admix ampule [24]. Rovnako musíme zdôrazniť dôležitosť vodného súčiniteľa ( $w/c$ ), ktorý sme v našom prípade stanovili na 0,5. Takýto vysoký vodný súčiniteľ pri tvrdnutí cementu spôsobuje úplne odlišnú mikroštruktúru, ako by tomu bolo pri výrazne nižších vodných súčiniteloch. V cementovej paste s  $w/c$  0,5 sú zrná cementu od seba vzájomne vzdialené oveľa viac, v porovnaní s pastou s pomerne nízkym  $w/c$  0,25, ktorej mikroštruktúra je veľmi hutná a pevná, má amorfný a veľmi kompaktný charakter v dôsledku dokonalého zaplnenia priestoru hydratačnými produktami. Mikroštruktúra cementu s vodným súčiniteľom 0,5 je otvorená, medzi veľkými šesťuholníkovými kryštálmi portlanditu (CH) a ihlicovými

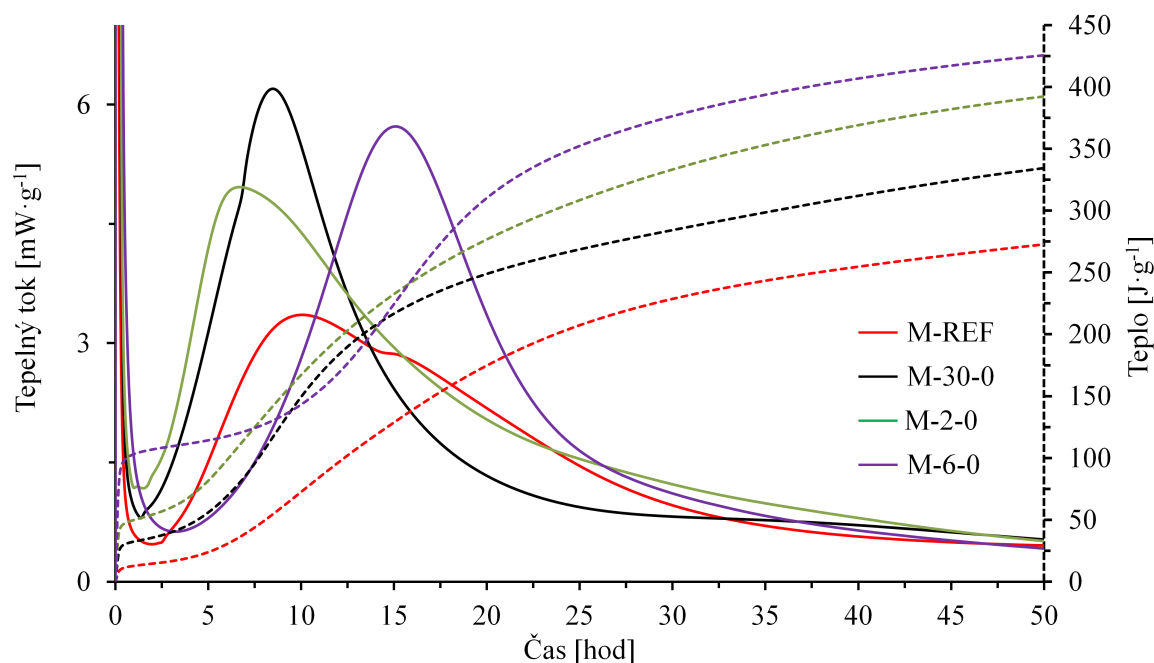
kryštálmi ettringitu sú veľké póry a taktiež môžeme zaznamenať aj malé chumáčky CSH gélu [1]. Tento efekt vodného súčiniteľa v cemente vysvetľuje aj Scrivenerová [38], ktorá na syntetickom cemente pozorovala zintenzívnenie píku vyčerpania síranov s rastúcim w/c od 0,35 do 0,5. Na druhej strane Kontoleonos [27] uvádza, že na reálnom PC s rastúcim w/c pozoroval pokles intenzity píku vyčerpania síranov. Náš systém sa viac zhoduje s autorom, ktorý pracoval s reálnym cementom a môžeme očakávať menej výrazné vyčerpanie síranov vplyvom vysokého vodného súčiniteľa. Vodný súčiniteľ 0,5 pre cement M-6 sa približne zhoduje s Kontoleonovým systémom, ktorý mlel cement CEM I 42,5 N na veľkosť častíc  $2,6 \mu\text{m}$  a stanovil pri ňom w/c pre normálnu konzistenciu na 0,453. Náš vodný súčiniteľ je o niečo vyšší z dôvodu vyššej jemnosti použitých cementov (AA,M).



Obrázok 4.6: Kolorimetrické krivky cementov AA

V grafe (obrázok 4.6) vidíme kalorimetrické krivky cementov AA. Na grafe je jasne vidieť, že so zvyšujúcou sa dĺžkou mletia dochádza k urýchľovaniu hydratácie hlavných slinkových minerálov. Hlavný efekt mletia je skrátenie doby indukčnej periódy hydratácie cementu z 3,02 hod v prípade AA-REF až po 0,53 hod v prípade cementu AA-6-0<sup>2</sup>. Správanie cementu M (obrázok 4.7) je odlišné, najprv dochádza ku skracovaniu indukčnej periódy od cementu M-REF s indukčnou periódou 2,69 hod po M-2-0 s 2,11 hod. Následne u cementu M-6-0 došlo k výraznému predĺženiu indukčnej periódy na 6,70 hod. Zaujímavé je, že v prípade cementu AA nedochádzalo s jemnosťou mletia k výraznejšiemu nárastu tepelného toku v oblasti hydratácie hlavných slinkových minerálov. Cement AA-REF dosiahol  $11,3 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ , cement AA-2-0  $15,5 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ . V prípade cementu AA-6-0 došlo k poklesu na  $13,5 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ . V prípade cementu M nebol v tejto veci pozorovaný prakticky žiadny trend. Cement M-REF dosiahol  $3,35 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ , v prípade cementu M-30-0 došlo k takmer dvojnásobnému nárastu tepelného toku na  $6,2 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ . Každopádne pri cemente M-2-0 došlo k poklesu na  $4,9 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$ , ale pri cemente M-6-0 k opätovnému nárastu voči cementu M-2-0

<sup>2</sup>AA-6-0 (X-Y-Z) - CEM I 52,5 R - 6 hod mletie - 0 % prídavku sadrovca

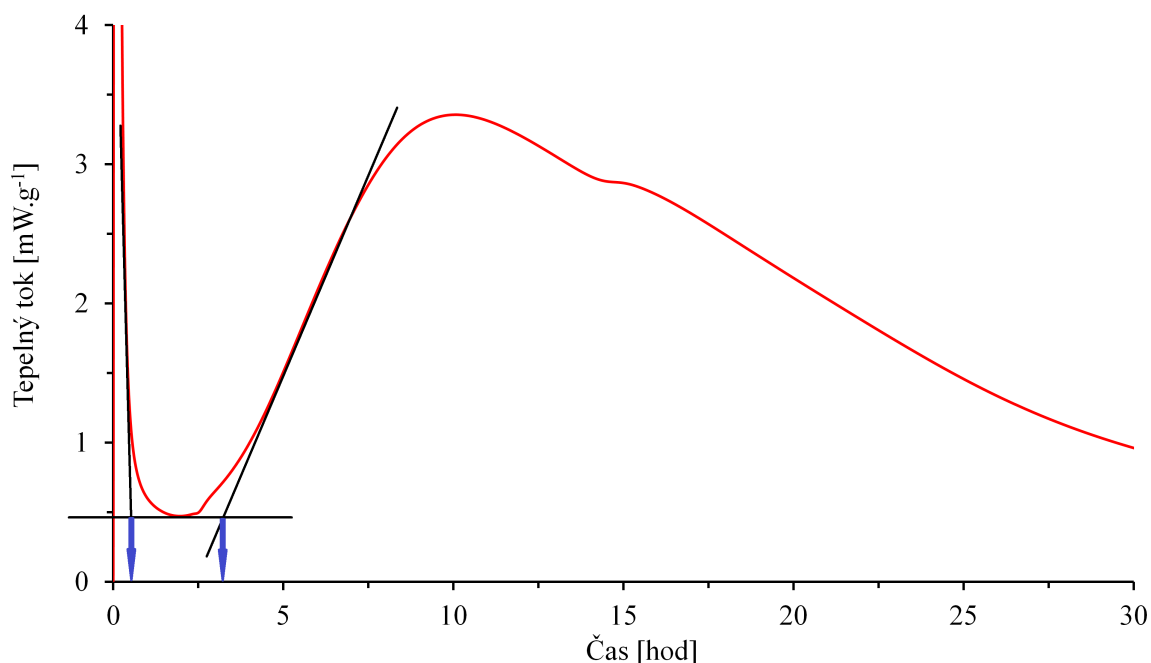


Obrázok 4.7: Kalorimetrické krivky cementov M

na  $5,7 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1}$ . Rozdiel v hydratácii cementov AA a M bude pravdepodobne spôsobený množstvom a typom aluminátových fáz, v ktorých sa tieto dva cementy od seba zásadne líšia. Ettringit, ktorý vznikol z kubického  $\text{C}_3\text{A}$  spôsobuje výraznú retardáciu aluminátovej reakcie, na rozdiel od  $\text{C}_3\text{A}$  ortorombického, ktorý aluminátovú reakciu retarduje oveľa slabšie. Pri porovnaní našich výsledkov s výsledkami uvedenými v literatúre [27] pozorujeme podobné trendy s cementom AA, kde dochádzalo vplyvom mletia k výraznému skracovaniu indukčnej periódy a zároveň k rapidnému urýchleniu hydratácie v oblasti hlavného hydratačného píku. Každopádne tento výsledok je potrebné brať vďa ako použitie semiadiabatickej kalorimetrie s rezervou. Vo všeobecnosti sa s dobou mletia skracuje doba indukčnej periódy. Doby indukčnej periódy pre všetky cementy AA aj M sú spracované v tabuľke 4.2. Tieto doby sme určovali pomocou dvoch dotyčníc prechádzajúcich cez inflexné body pred a za indukčnou periódou tak, ako je to naznačené na obrázku 4.8.

Tabuľka 4.2: Doba indukčných periód vybraných cementov

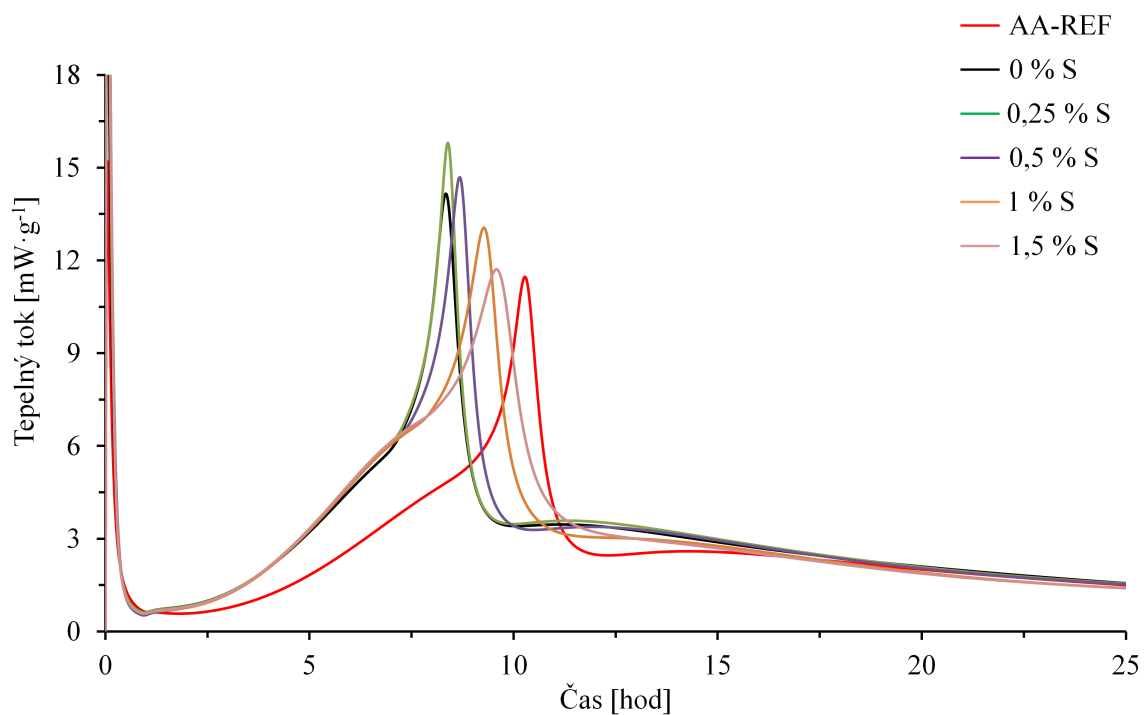
	$t_{ind}$ [hod]		$t_{ind}$ [hod]
AA-REF	3,02	M-REF	2,69
AA-30-0	2,52	M-30-0	2,30
AA-30-0,25	2,81	M-30-3	2,75
AA-2-0	2,06	M-2-0	2,11
AA-2-0,5	2,19	M-2-6	3,36
AA-6-0	0,53	M-6-0	6,70
AA-6-0,75	0,70	M-6-8,5	3,14
ZA-bez S	2,90	ZM-bez S	3,43
ZA-so S	3,16	ZM-so S	3,64



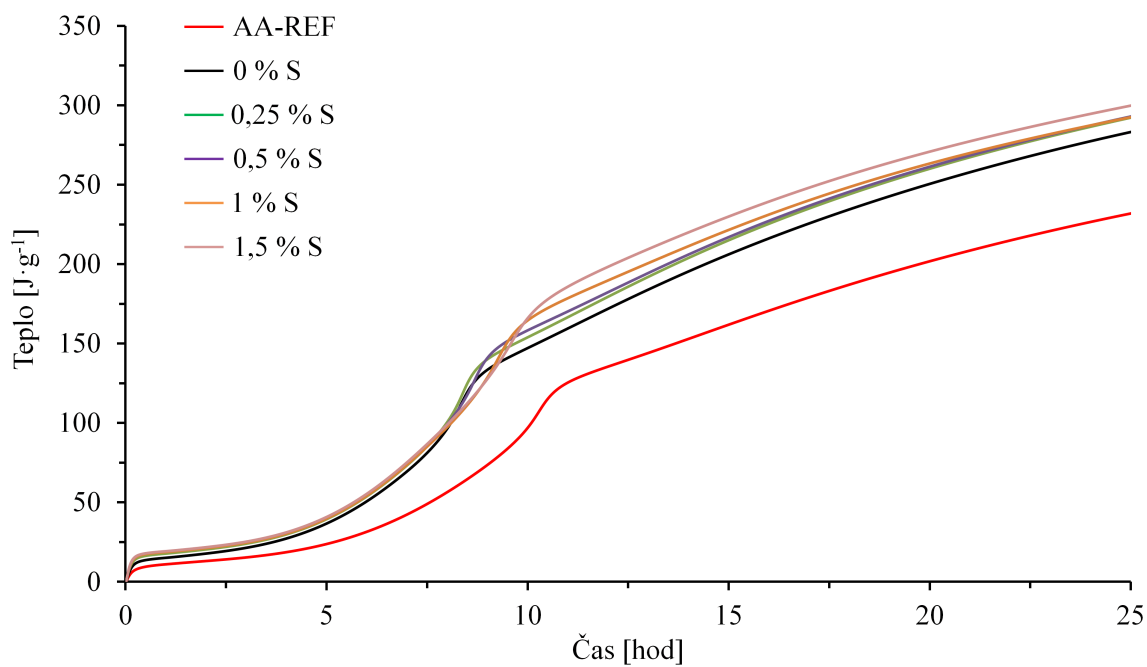
Obrázok 4.8: Postup stanovenia indukčnej periódy

Cement AA obsahoval takmer jednotne kubický  $C_3A$  a je teda zrejme, že bol menej náchylný k úplnému nedostatku sadrovca ako cement M, ktorý obsahoval pomerne viac orthorombického  $C_3A$ . Z orthorombického  $C_3A$  vzniká ettringit za kratší čas a má dlhšie ihlice ako kubický. Vyššia rýchlosť rozpúšťania orthorombického  $C_3A$  ako sadrovca môže spôsobiť výraznejšiu precipitáciu vápenato-hlinitých hydrátov na povrchu cementu. Tie potom môžu spôsobovať problémy s reológiou cementovej pasty [29]. Je teda pravdepodobné, že cement s kubickým  $C_3A$  (cement AA) nebude tak náchylný na výraznejšiu spotrebu sadrovca vplyvom mletia, ako v prípade  $C_3A$  orthorombického (cement M). U oboch cementov pri neskorších fázach hydratácie dochádza s jemnosťou granulometrie cementov k výraznejšiemu poklesu tepelného toku a teda k zastaveniu hydratačných reakcií.

V grafoch 4.6 a 4.7 môžeme pozorovať rozdielne správanie portlanditu v závislosti na jemnosti mletia. V prípade cementu AA dochádza k posunu precipitácie prvého portlanditu cez minimum tepelného toku v indukčnej perióde. S rastúcou jemnosťou mletia nastáva táto precipitácia neskôr. Pri cemente M to jemnosť mletia posúva opačným smerom, ku kratším časovým hodnotám. Na základe ďalších analýz je zrejme, že pozícia precipitácie prvého portlanditu nie je závislá na obsahu sadrovca, ale na type  $C_3A$  v cemente a jeho veľkosti častíc. Výsledkom je, že pri kubickom  $C_3A$  portlandit precipituje v rámci indukčnej periódy s klesajúcou veľkosťou častíc neskôr a v prípade orthorombického  $C_3A$  skôr. Podobný trend posunu, ako pri cemente M pozoroval Novotný [33] po pridaní aktívnej aluminu k PC. V publikácii [38] bolo pozorované, že v syntetickom  $C_3S$  bol detekovaný pík precipitácie portlanditu, ale v prípade syntetického  $C_3S$  v prítomnosti sadrovca tento pík detekovaný nebol. Pri syntetickom cemente bol rovnaký trend pozorovaný Bergoldom [4]. V jeho prípade sa však pri  $C_3S$  pík precipitácie portlanditu objavil a vykazoval podobné správanie ako v tomto prípade, kde nebola jeho pozícia ovplyvnená množstvom sadrovca.



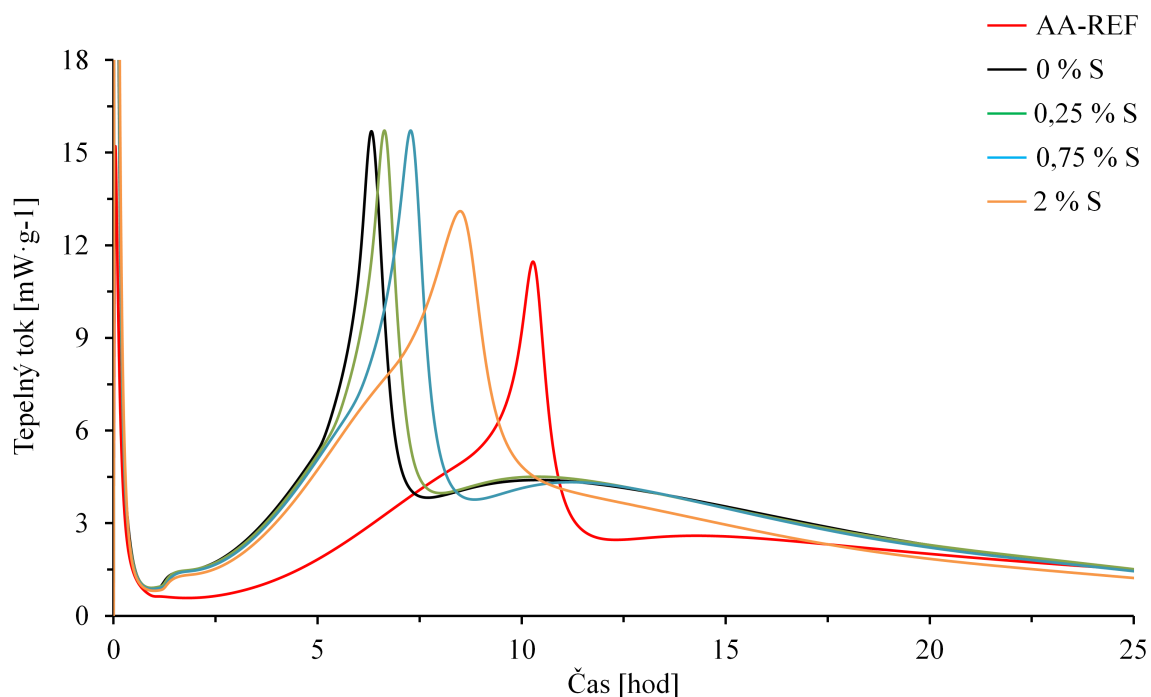
Obrázok 4.9: Kalorimetrické krivky cementu AA-30-X



Obrázok 4.10: Kalorimetrické krivky cementu AA-30-X

Na kalorimetrických krivkách celkového hydratačného tepla cementu AA (obrázok 4.6) môžeme pozorovať zlom (skokový pokles smernice) v oblasti vyčerpania síranov u všetkých cementov v oblasti  $125 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Dá sa konštatovať, že v prípade cementu AA dochádza k vyčerpaniu síranových iónov približne v rovnakom hydratačnom stupni bez výraznej väzby na jemnosť mletia. Naproti tomu pri cemente M je vplyv mletia značný. Vyčerpanie síranov v M-REF nastáva za hlavným hydratačným píkcom v čase 14,0 hod, pri M-30-0 vyčerpanie nastáva vo fáze tvrdnutia spolu s vysokým nárastom hydratačného tepla v čase 7,1 hod. Pri M-2-0 sú sírany vyčerpané pravdepodobne už v indukčnej perióde (nevýrazný pík, po píku precipitácie portlanditu) v čase 1,2 hod a pri M-6-0 nastáva vyčerpanie ihneď po zmiešaní s vodou v rádoch niekoľkých minút. Fáza spomalenia hydratácie dosiahne minimum tvorby hydratačného tepla tým skôr, čím je menšia stredná veľkosť častíc daného cementu. Kvôli spomínaným dôvodom je pri cementoch M nutná korekcia prítomnosti síranových iónov pridaním sadrovca (S), pri cementoch AA je odporúčaná.

Kalorimetrické krivky AA-30-0 s rôznym prídavkom S vidíme na grafoch 4.9 a 4.10. Optimum korekcie síranových iónov pridaním sadrovca v tejto frakcii, ako aj vo všetkých ostatných, sme určovali tak, aby vyčerpanie nastalo v momente najrýchlejšej hydratácie, kedy dochádza k najvýraznejšiemu zmršťovaniu tuhnúceho cementu a vznikajúci ettringit toto zmršťovanie kompenzuje [28]. Každopádne pokiaľ vyčerpanie síranov nastane v maxime hlavného hydratačného píku, dochádza k výraznému nárastu tohto maxima a to aj o 25 % [27]. Preto sa poloha optima vyčerpania síranov nachádza až cca 2-3 hod za maximom hlavného hydratačného píku, kde je už barierová vrstva hydrátov okolo zŕn cementu výraznejšia a intenzita vyčerpania síranov je následne výrazne znížená [28].

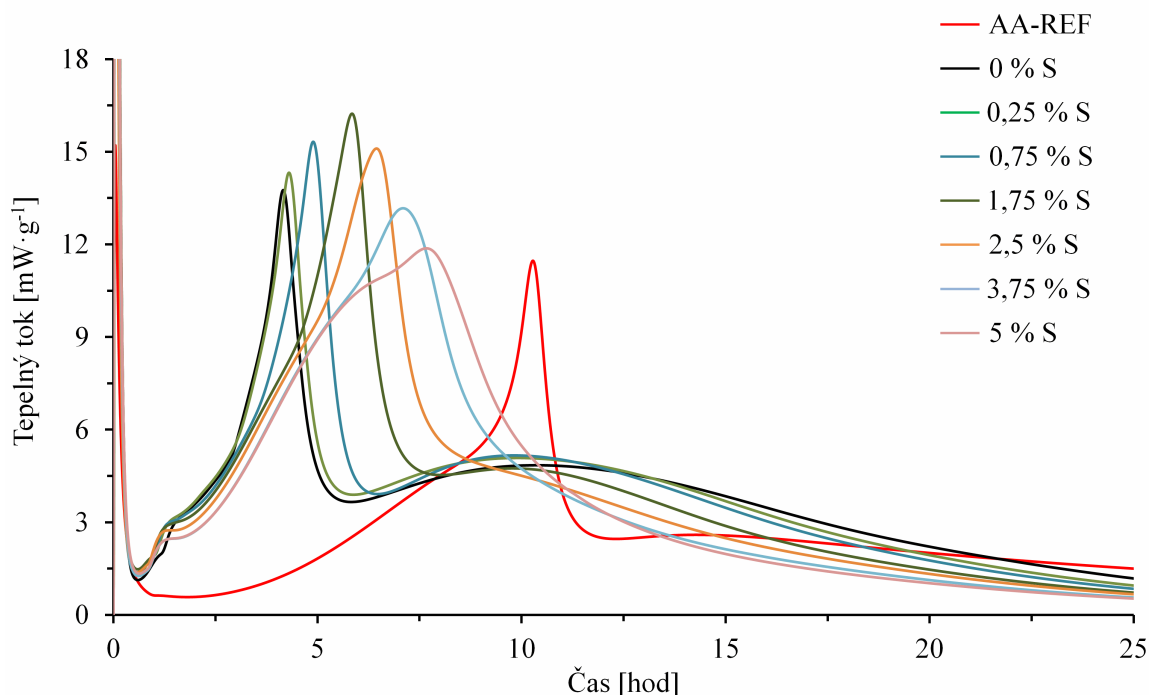


Obrázok 4.11: Kalorimetrické krivky cementu AA-2-X

Pri frakcii AA-30 sme ako optimum stanovili prídavok 0,25 % sadrovca. Analogicky s predchádzajúcou frakciou, sme pomocou kalorimetrických kriviek na grafoch 4.11 a 4.12 určili optimum sadrovca cementu AA-2 na 0,5 % a pri AA-6 na 0,75 %. Pokiaľ by sme k mletému cementu AA

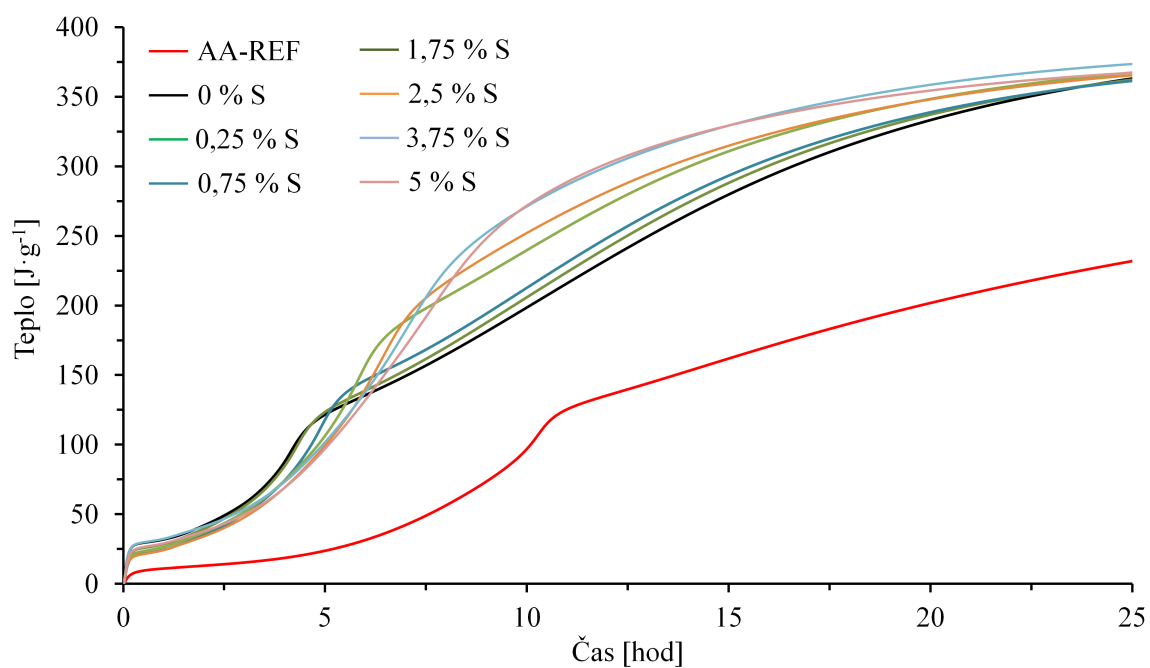


nepridali žiadny S, problémy pri použití tohto cementu by nenastali, čo je vidieť aj na kalorimetrických krivkách, kde závislosť priebehu hydratácie tohto cementu na jemnosti mletia je veľmi malá. Ďalším aspektom, ktorý potvrdzuje predchádzajúci fakt je množstvo vyvinutého hydratačného tepla v počiatočných fázach hydratácie, kde pri cementoch A-REF, A-30 a A-2 došlo pri akomkoľvek zvýšení obsahu S k nárastu celkového tepla v tejto oblasti. To znamená, že došlo k vytvoreniu vyššieho množstva hydratačných produktov, ktoré napriek tomu, že bránia hydratácii  $C_3A$  [21], tak ich neefektívny nadbytok môže zvyšovať šmykové napätie cementovej pasty a cement tak bude nadobúdať horšie reologické vlastnosti. V prípade cementu AA-6 sadrovec vývin hydratačného tepla na počiatku znižoval (obrázok 4.13).

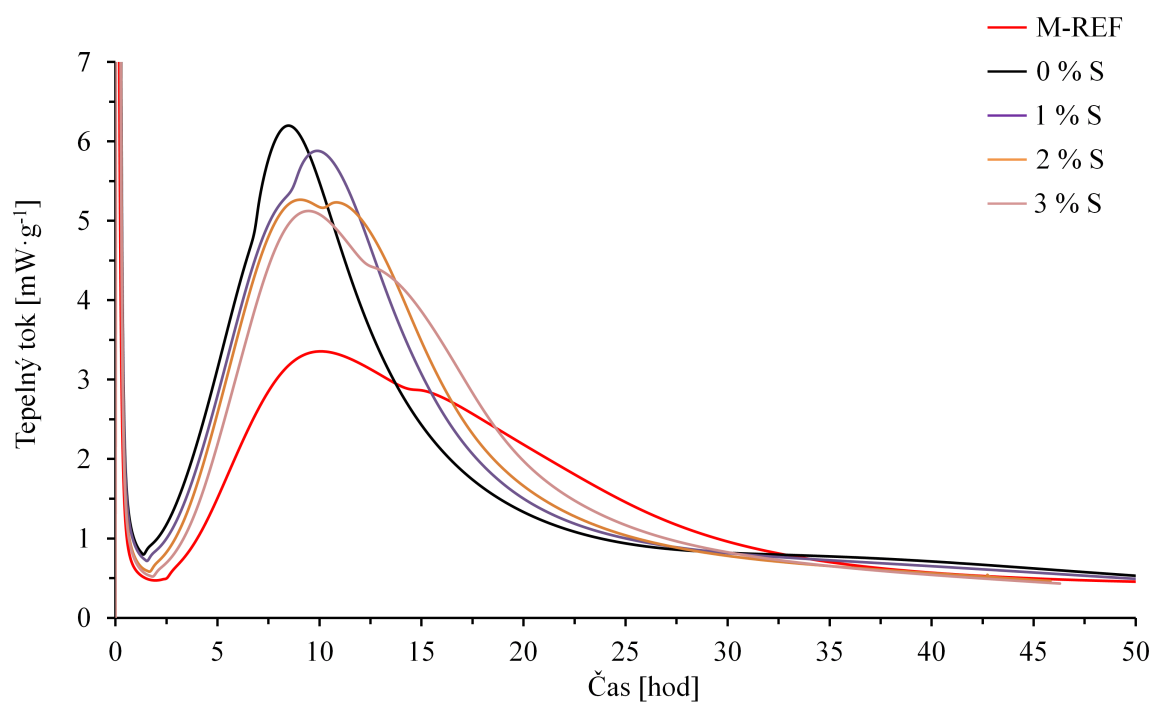


Obrázok 4.12: Kalorimetrické krivky cementu AA-6-X

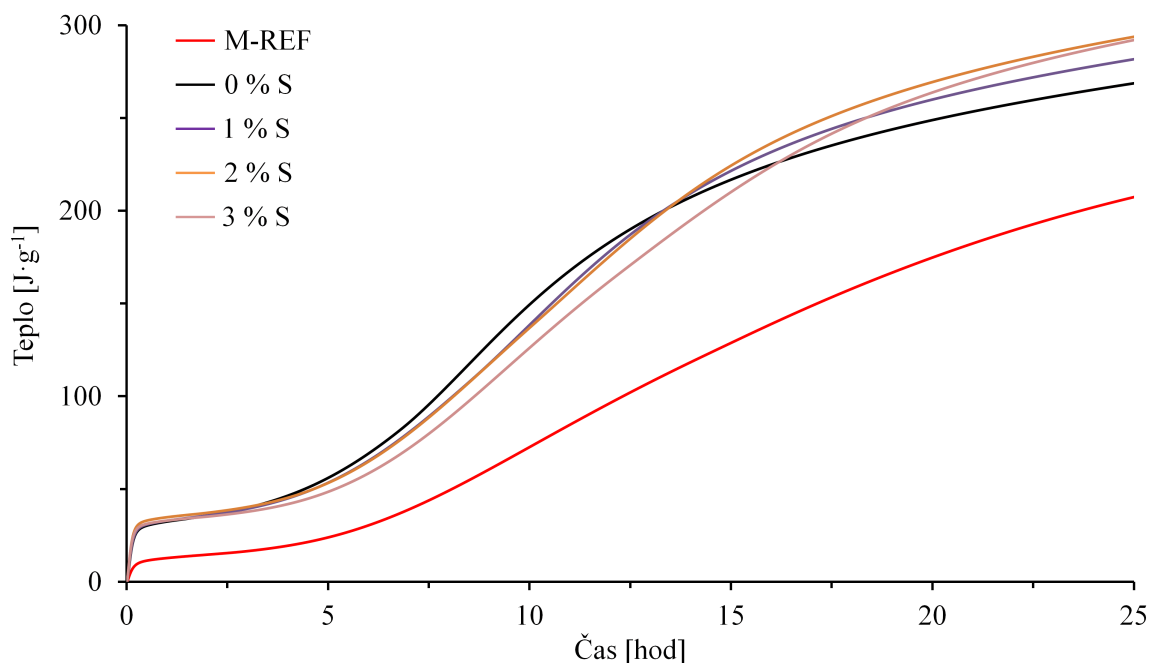
Pri cemente M (obrázky 4.14 až 4.19) môžeme pozorovať podobnosti, ale aj odlišnosti oproti cementu typu AA. Pri frakcii M-30 vidíme, že táto doba mletia nestačí na to, aby hydratačný čas bol nejako výrazne skrátený (obrázok 4.14). Trend skokového nárastu hydratačného tepla je napriek rôznemu prídavku sadrovca konštantný (obrázok 4.15). Z podobnosti tvarov kalorimetrických kriviek môžeme povedať, že vyčerpanie síranov sa nachádza v indukčnej perióde, ako druhý pík. Najprv teda dôjde k precipitácii portlanditu a až následne k vyčerpaniu síranov. Na základe retardácie môžeme usúdiť, že v oblasti vyčerpania síranov nevzniká iba ettringit, ale vznikajú aj aluminát hydráty, vplyvom intenzívneho rozpúšťania  $C_3A$  [4, 21], ktoré bariérovým efektom brzdia hydratáciu hlavných slinkových minerálov. To sa prejavilo práve poklesom maxima tepelného toku v hlavnom hydratačnom píku pri M-30-0 (obrázok 4.14). Akýkoľvek prídavok S k tomuto cementu posunul vyčerpanie síranov viac do akceleračnej fázy hydratácie (počiatok tuhnutia) a tým sa skracovala doba pôsobenia bariérového efektu aluminát hydrátov na hlavný hydratačný pík. Výsledkom je, že medzi cementami M-30-0 a M-2-0 došlo k poklesu maxima tepelného toku v hlavnom hydratačnom píku. Na druhej strane, po kompenzácií sadrovcom došlo u týchto cementov k nárastu tepelného toku v hlavnom hydratačnom píku.



Obrázok 4.13: Kalorimetrické krivky cementu AA-6-X



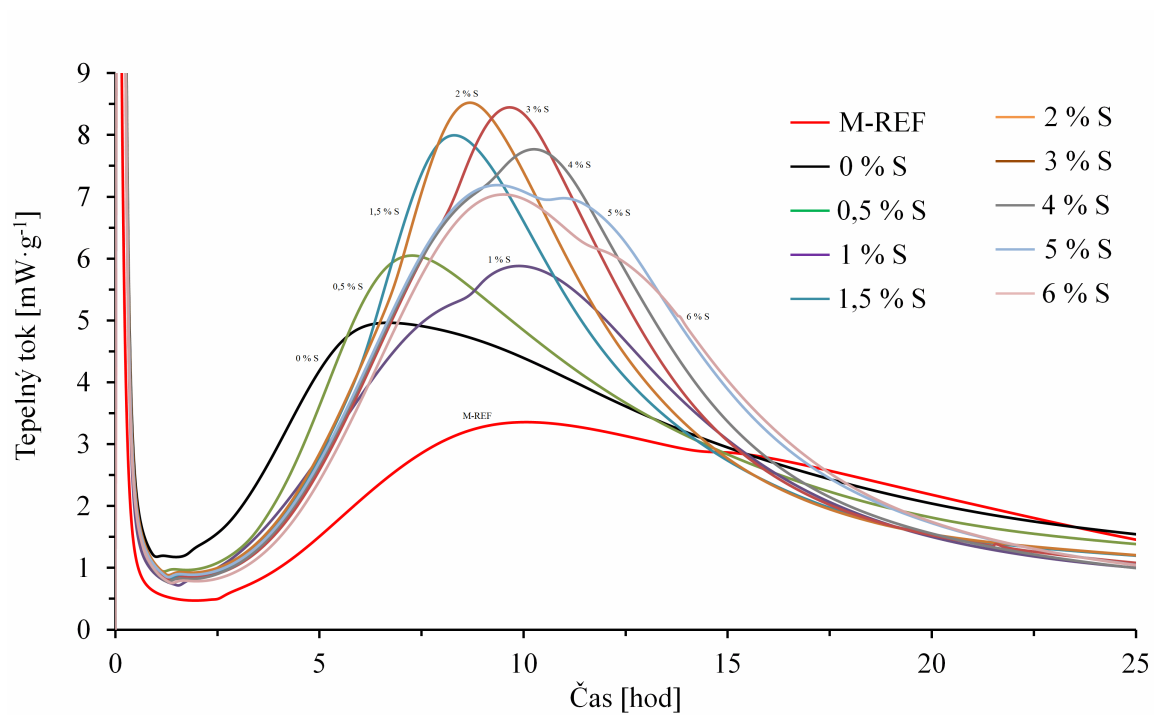
Obrázok 4.14: Kalorimetrické krivky cementu M-30-X



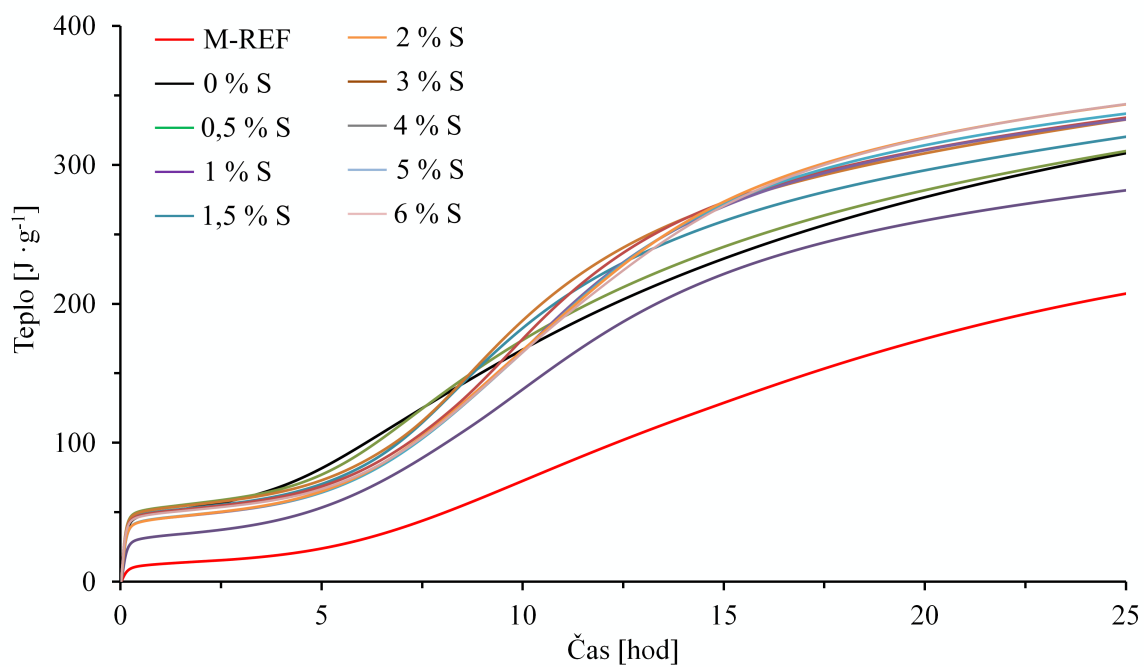
Obrázok 4.15: Kalorimetrické krivky cementu M-30-X

Optimálny prídavok sadrovca pre cement M-30 sme určili na 3 %, kedy kalorimetrická krivka produkuje oproti referencii o  $1,77 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$  viac tepelného toku, no vyčerpanie síranov nastáva v čase podobnom, ako pri referencii. Pri M-2 pozorujeme podobné trendy. Doba hydratácie sa oproti M-30 výrazne neskrátila. Rovnako efekt či už vyčerpania síranov, alebo vypadnutia prvého portlanditu je pekne pozorovateľný. Optimum pre cement M-2 sme stanovili na 6 %, kde práve spomínané vyčerpanie síranov nastáva v optimálnom čase, kedy je hydratácia tohto cementu najrýchlejšia a tiež je za hlavným hydratačným píkum vo fáze tvrdnutia. Pre porovnanie, pri 5 % prídavku S nám vyčerpanie nastáva približne v tom istom čase ako pri 6 % prídavku, ale je navyše sprevádzané aj zvýšenou hodnotou tepelného toku, resp. tepla. Vyčerpanie síranov pri menších prídavkoch S síce nastáva vo fáze tvrdnutia, no ešte pred tvorbou hlavného hydratačného píku. Pri M-6 vidíme podobnosť s M-2. Doba mletia v tomto prípade značne skrátila dobu hydratácie. Najvyššie hydratačné teplo vyprodukoval cement M-6-0, ktorý oproti M-REF vyprodukoval o  $150,52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  viac hydratačného tepla a ktorý, ako už bolo spomínané, hydratoval ihneď po zmiešaní s vodou. Optimálne množstvo sadrovca pre M-6 sme stanovili na 8,5 %.

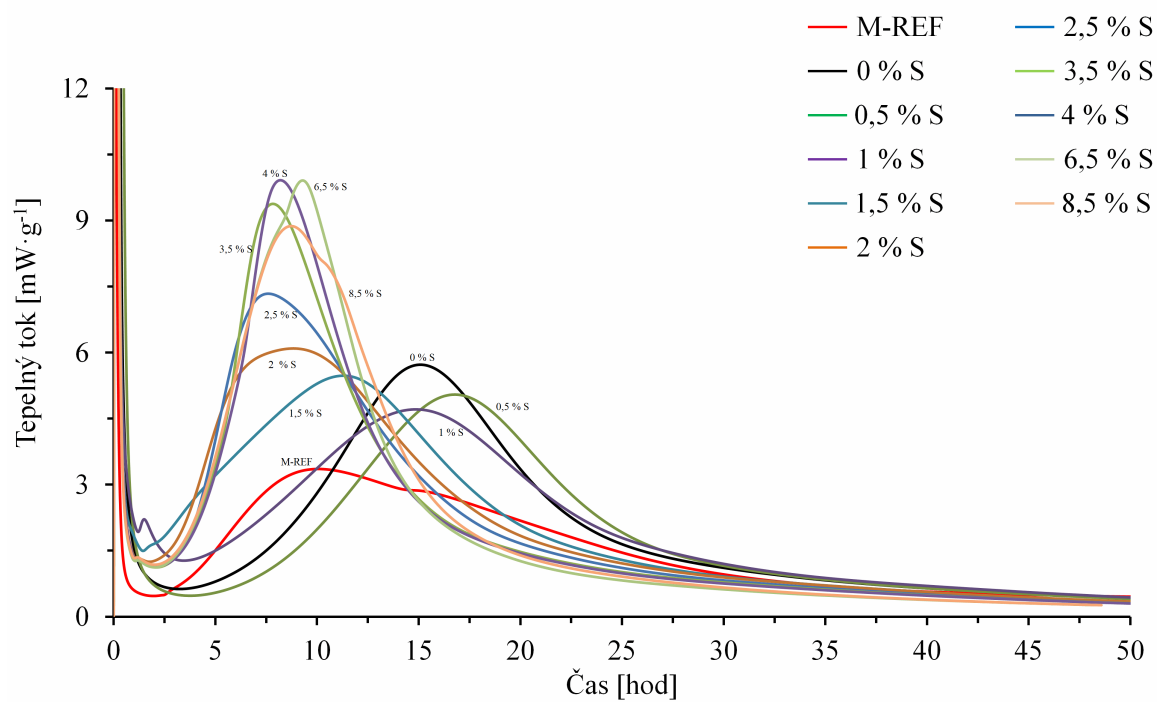
Na grafe (obrázok 4.20) vidíme kalorimetrické krivky cementových zmesí oboch cementov s vybraným a vyššie odôvodnením optimálnym množstvom pridaného S.



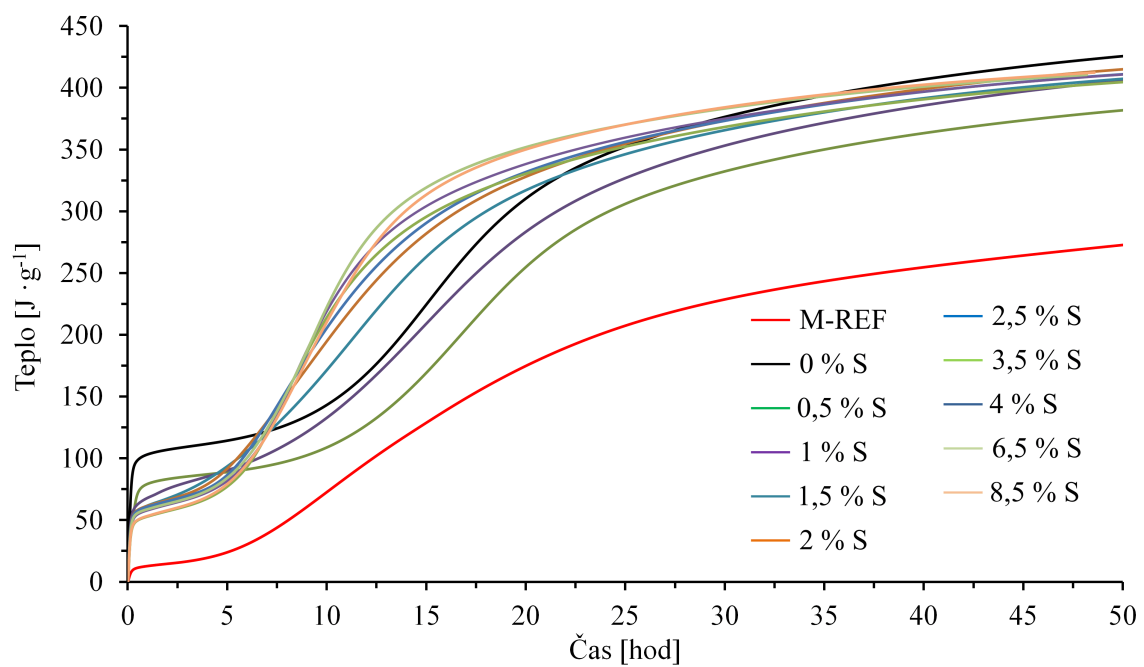
Obrázok 4.16: Kolorimetrické krivky cementu M-2-X



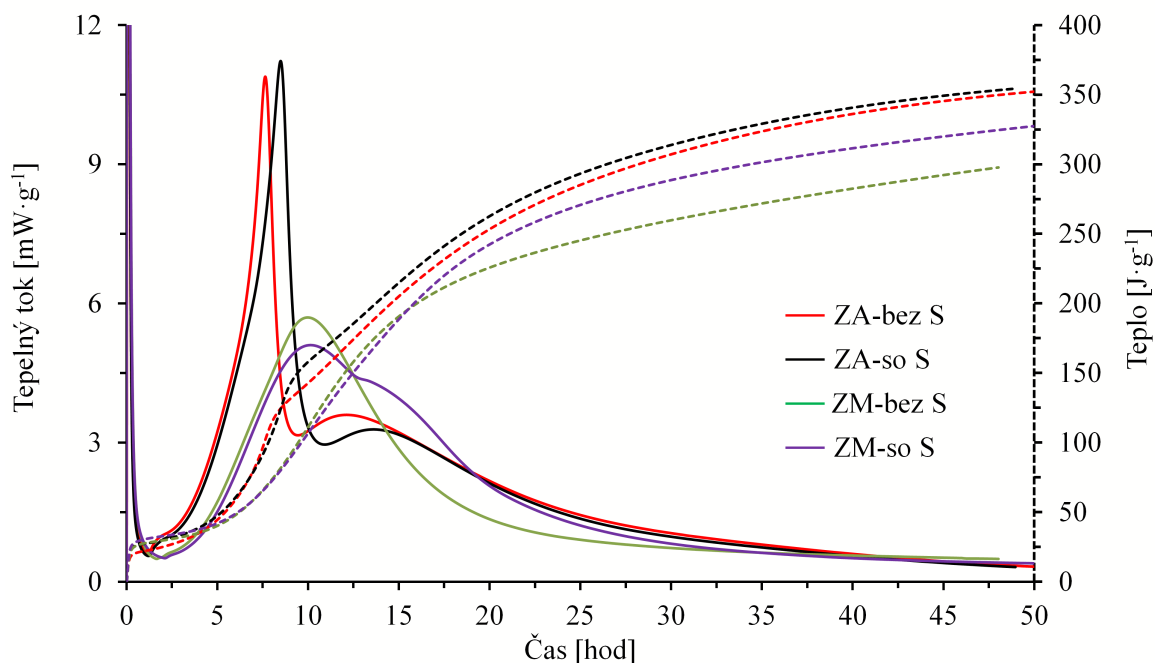
Obrázok 4.17: Kolorimetrické krivky cementu M-2-X



Obrázok 4.18: Kalorimetrické krivky cementu M-6-X



Obrázok 4.19: Kalorimetrické krivky cementu M-6-X



Obrázok 4.20: Kolorimetrické krivky cementových zmesí

### 4.3 Testovanie mechanických parametrov

Z pripravených spojív boli vyrobené skúšobné telesá s rozmermi 20×20×100 mm (vždy 6 ks). Vždy dve skúšobné telesá boli testované na ohybovej skúške, po ktorej sme zo získaných štyroch kusov (z polovic) uskutočnili skúšku v tlaku. Z oboch skúšok bol zo získaných hodnôt vypočítaný priemer daných pevností  $\sigma$  a ich smerodajné odchýlky  $s$  (tabuľky 4.3, 4.4 a 4.5). Vzhľadom k tomu, že výsledky zo skúšky v ťahu pri ohybu podliehajú veľkej chybe, nebudú v tejto práci komentované.

Pri všetkých typoch cementu môžeme pozorovať očakávaný trend zvyšovania pevností s časom. Najvyššie hodnoty počiatkových pevností po 1 dni aj po 7 dňoch v tlaku dosahujú cementy s najmenšou granulometriou, teda s najväčším špecifickým povrchom (6 hodinové frakcie AA aj M). Výnimkou je cement M-6-0, kde sme mohli pozorovať okamžitú hydratáciu po zámеси s vodou, čo nám znemožnilo zhomogenizovanie a vyloženie foriem touto zmesou. Preto aj pevnosti dosiahnuté pri tomto cemente sú veľmi malé, 2,25 MPa po 7 dňoch, čo je pevnosť o 26-krát menšia, ako pri tej istej frakcii po kompenzácií sadrovcom (M-6-8,5). Druhú výnimku pozorujeme pri cemente AA, kde najvyššie hodnoty pevnosti po 7 dňoch dosahuje cement AA-REF, konkrétne 56,02 MPa. Nižšie hodnoty počiatkových pevností namletých frakcií po 7 dňoch, ale aj dlhodobé pevnosti po 28 dňoch môžu byť spôsobené nižšou hodnotou objemovej hmotnosti, čiže väčším počtom pórov a tým slabšou kompaktnosťou skúšobných telies oproti AA-REF (tabuľka 4.3). Dlhodobé pevnosti cementov AA aj M (tabuľka 4.4) teda podliehajú priamej závislosti objemovej hmotnosti na výslednej pevnosti. Najvyššiu dlhodobú pevnosť cementu AA dosahuje frakcia AA-REF (20,49 MPa) a M-30-0 (74,67 MPa) pre cement M. Zo smerodajných odchýliek pre cement M, môžeme tvrdiť, že podobné pevnosti dosiahli aj cementy M-30-3, M-2-0 a taktiež M-6-8,5. Podobný trend pozoroval aj Chen [13], kde u jemných cementov bol na počiatku hydratácie dosiahnutý vyšší stupeň hydratácie, ale z dlhodobého hľadiska sa stupeň hydratácie jemného a štandardného cementu vyrovnali.

Tabuľka 4.3: Priemerné pevnosti v tlaku, v ťahu pri ohybe a objemová hmotnosť cementov AA

Čas [dni]	Cement	m [g]	$\sigma_{ohyb}$ [MPa]	$s_{ohyb}$ [MPa]	$\sigma_{tlak}$ [MPa]	$s_{tlak}$ [MPa]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]
1	AA-REF	73,5	6,25	1,29	20,49	1,47	1836
	AA-30-0	71,4	2,67	0,63	18,91	4,29	1784
	AA-30-0,25	70,5	3,54	0,65	19,21	1,40	1763
	AA-2-0	69,9	2,55	0,81	28,35	3,66	1746
	AA-2-0,5	69,0	2,27	0,05	30,38	3,64	1724
	AA-6-0	70,2	1,41	0,37	36,28	1,03	1754
	AA-6-0,75	71,6	1,67	0,30	40,85	0,63	1789
7	AA-REF	71,0	2,15	0,41	56,02	3,13	1775
	AA-30-0	70,8	3,06	0,47	42,08	2,92	1770
	AA-30-0,25	70,7	4,00	0,81	36,72	3,30	1768
	AA-2-0	69,5	3,21	0,45	40,05	3,01	1738
	AA-2-0,5	69,3	4,21	0,10	40,75	4,24	1733
	AA-6-0	71,4	3,51	0,60	50,49	5,55	1785
	AA-6-0,75	71,4	3,37	0,11	49,39	2,60	1785
28	AA-REF	71,7	4,61	3,13	70,43	4,98	1793
	AA-30-0	70,4	4,49	1,90	47,39	2,82	1760
	AA-30-0,25	70,0	5,79	0,60	46,09	6,31	1750
	AA-2-0	69,7	4,26	0,08	45,17	3,63	1743
	AA-2-0,5	69,2	5,15	0,17	48,83	2,40	1730
	AA-6-0	69,2	3,05	0,30	54,21	6,40	1730
	AA-6-0,75	71,0	3,59	1,16	55,41	3,98	1775

Vyskladané zmesi cementu AA bez, aj s prídavkom S dosahujú o niečo vyššie počiatkové aj dlhodobé pevnosti oproti vyskladaným zmesiam cementu M. Objemové hmotnosti sú najvyššie u zmesi ZA-so S. Smerodajné odchýlky sa oproti samostatným cementom zmenšili. O počiatkových pevnostiach môžeme vzhľadom na smerodajné odchýlky povedať, že nadobúdajú rovnaké hodnoty ako pri zmesiach cementu AA tak aj zmesiach cementu M. Najvyššie dlhodobé pevnosti dosahuje zmes ZA-so S a to 63,15 MPa. Všetky priemerné hodnoty pevností pre tieto zmesi sú uvedené v tabuľke 4.5. Kompletne grafy z tohto testovania sú k dispozícií v prílohe A.

#### 4.4 Autogénne zmraštenie

Pripravené vzorky cementov M aj AA boli podrobené skúške na autogénne zmraštenie. Pre cementy M ale aj AA platí, že prvé fázy hydratácie cementu a fáza vzniku hlavného hydratačného píku spôsobujú najväčší nárast zmraštenia v cimente. Po hlavnom hydratačnom píku je smernica nárastu zmraštenia čoraz menšia, blížiac sa ku konštatnej hodnote.

Z dosiahnutých výsledkov môžeme tvrdiť, že cement M nadobúda hodnoty celkového autogénneho zmraštenia v intervale od 1,52 (M-REF) do 3,05 (M-2-6) %. Hovoríme o zmrazení dosiahnutom za 25 hod od zámesi s vodou. Cement M-6-0 má oproti ostatným cementom M nárast autogénneho zmraštenia v prvých fázach hydratácie najväčší, kedy toto zmraštenie nadobudlo hodnotu 1 % už po 21 minútach od zámesi s vodou. Taktiež u tohto cementu pozorujeme pokles zmraštenia (nárast objemu) po 25 min od zámesi spôsobené rýchlym zatuhnutím tohoto cementu. Cement M-30-3

Tabuľka 4.4: Priemerné pevnosti v tlaku, v ťahu pri ohybe a objemová hmotnosť cementov M

Čas [dni]	Cement	m [g]	$\sigma_{ohyb}$ [MPa]	$s_{ohyb}$ [MPa]	$\sigma_{tlak}$ [MPa]	$s_{tlak}$ [MPa]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]
1	M-REF	71,3	4,02	0,21	13,26	0,97	1781
	M-30-0	75,1	6,34	0,54	27,54	2,12	1878
	M-30-3	73,7	7,15	0,40	29,20	3,04	1843
	M-2-0	73,5	3,32	0,25	40,61	3,25	1836
	M-2-6	71,5	4,15	1,42	38,67	1,27	1786
	M-6-0	40,8	0,88	0,11	2,84	0,29	1020
	M-6-8,5	72,0	1,68	0,24	50,09	1,69	1799
7	M-REF	70,9	3,66	0,27	43,22	3,41	1773
	M-30-0	74,2	4,88	1,20	58,55	3,40	1855
	M-30-3	73,5	3,20	0,29	57,36	4,62	1837
	M-2-0	73,7	2,85	0,86	62,78	4,76	1843
	M-2-6	71,7	3,91	2,35	50,67	3,21	1793
	M-6-0	44,8	1,88	0,51	2,25	0,30	1120
	M-6-8,5	73,0	2,18	1,07	58,41	10,33	1825
28	M-REF	71,6	8,85	2,13	61,29	1,16	1790
	M-30-0	74,1	2,95	0,79	74,67	3,03	1853
	M-30-3	73,7	3,98	0,05	70,18	4,00	1843
	M-2-0	73,2	3,69	0,08	70,30	4,01	1829
	M-2-6	72,8	6,99	0,66	61,91	3,88	1819
	M-6-0	49,3	1,64	0,43	6,20	0,30	1231
	M-6-8,5	73,4	3,00	0,45	64,64	11,93	1834

Tabuľka 4.5: Priemerné pevnosti v tlaku, v ťahu pri ohybe a objemová hmotnosť cementových zmesí

Čas [dni]	Cement	m [g]	$\sigma_{ohyb}$ [MPa]	$s_{ohyb}$ [MPa]	$\sigma_{tlak}$ [MPa]	$s_{tlak}$ [MPa]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]
1	ZA-bez S	70,5	4,09	0,40	20,38	0,95	1763
	ZA-so	72,0	5,07	0,11	21,44	0,70	1800
	ZM-bez S	69,9	4,02	0,73	17,82	2,13	1748
	ZM-so S	71,2	4,34	0,46	17,97	1,35	1780
7	ZA-bez S	70,1	2,42	0,63	49,93	2,66	1753
	ZA-so S	72,7	5,34	1,85	50,16	3,15	1818
	ZM-bez S	71,2	6,12	1,02	45,93	1,89	1780
	ZM-so S	71,7	3,92	0,75	44,32	5,03	1793
28	ZA-bez S	70,8	3,91	0,16	52,85	3,99	1770
	ZA-so S	71,5	5,26	2,58	63,15	3,53	1788
	ZM-bez S	70,1	6,02	0,56	55,39	4,29	1753
	ZM-so S	71,3	4,13	0,41	54,89	1,99	1783

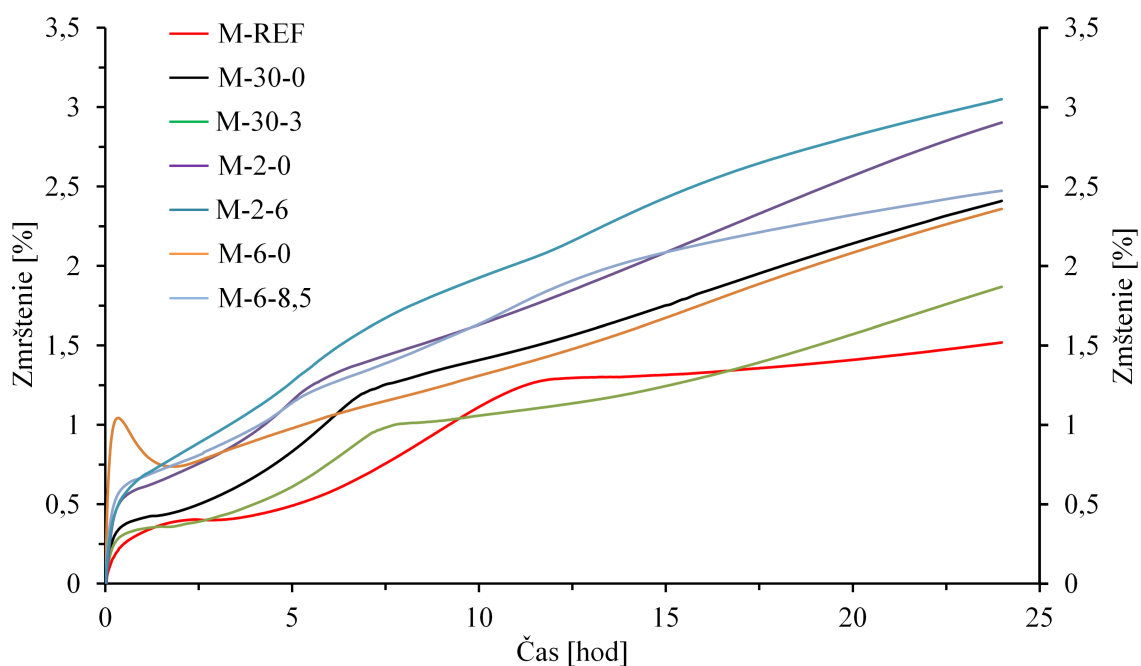


má oproti M-REF počiatočný nárast zmraštenia väčší, čo je spôsobené väčšou strednou veľkosťou častíc cementu M-30-3. Taktiež celkové zmraštenie po 25 hod je oproti M-REF o 0,34 % väčšie.

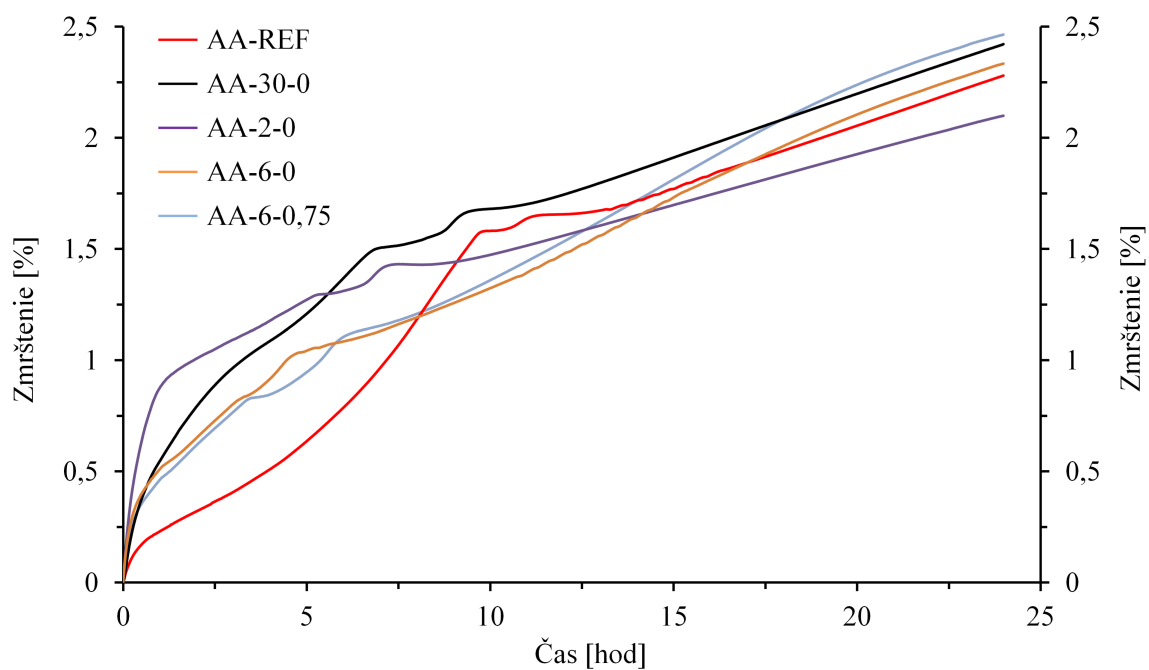
Pred vyčerpaním síranov je proces zmraštenia u každého cementu potlačený vplyvom rozpúšťania ettringitu z povrchu  $C_3A$ . Po vyčerpaní  $SO_4^{2-}$  iónov nastáva opätovný nárast smernice zmraštenia. To platí u všetkých cementov ku ktorým bol pridaný sadrovec. Pri cementoch M platí, že so zvyšujúcou sa strednou veľkosťou častíc hodnoty zmraštenia na počiatku hydratácie rastú rýchlejšie. Z grafu (obrázok 4.21) je vidieť, že M-REF dosiahne takmer limitnú hodnotu zmraštenia už po 25 hod.

Cementy AA majú interval celkového zmraštenia menší, od 2,10 (AA-2-0) do 2,50 (AA-6-0,75) %. Spôsobené je to ich fázovým zložením popísanom v nasledujúcej kapitole. V grafe 4.22 vidíme, že cement AA-REF má najpomalší nárast zmrašťovania v oblasti hlavného hydratačného píku. Jasne je to vidieť na AA-REF (obrázok 4.23), kde je oblasť stagnácie autogénneho zmraštenia v oblasti hlavného hydratačného píku jasne viditeľná. V okolí hlavného hydratačného píku pozorujeme u všetkých cementov AA takúto stagnáciu zmraštenia a následný opätovný nárast týchto hodnôt. Spôsobené je to vyčerpaním síranov v tejto fáze hydratácie. Z nárastom strednej veľkosti častíc sa pri všetkých cementoch AA zvýši najmä zmraštenie v prvej fáze hydratácie.

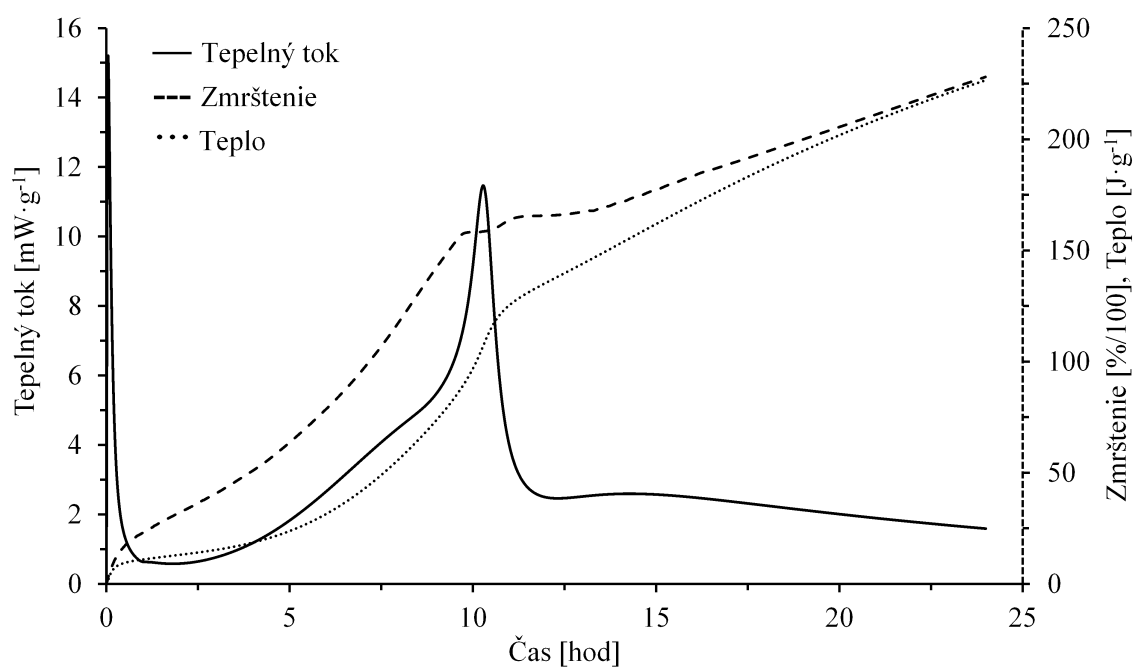
Autogénne zmrašťovanie nie je obvykle významné v cementoch s hodnotou w/c nad 0,4. Cement sa zmrašťuje najmä stratou vody vyparovaním – plastické zmraštenie, ktoré v našom prípade bolo eliminované (kapitola 3.7).



Obrázok 4.21: Krivky autogénneho zmraštenia cementu M



Obrázok 4.22: Krivky autogénneho zmrštenia cementu AA

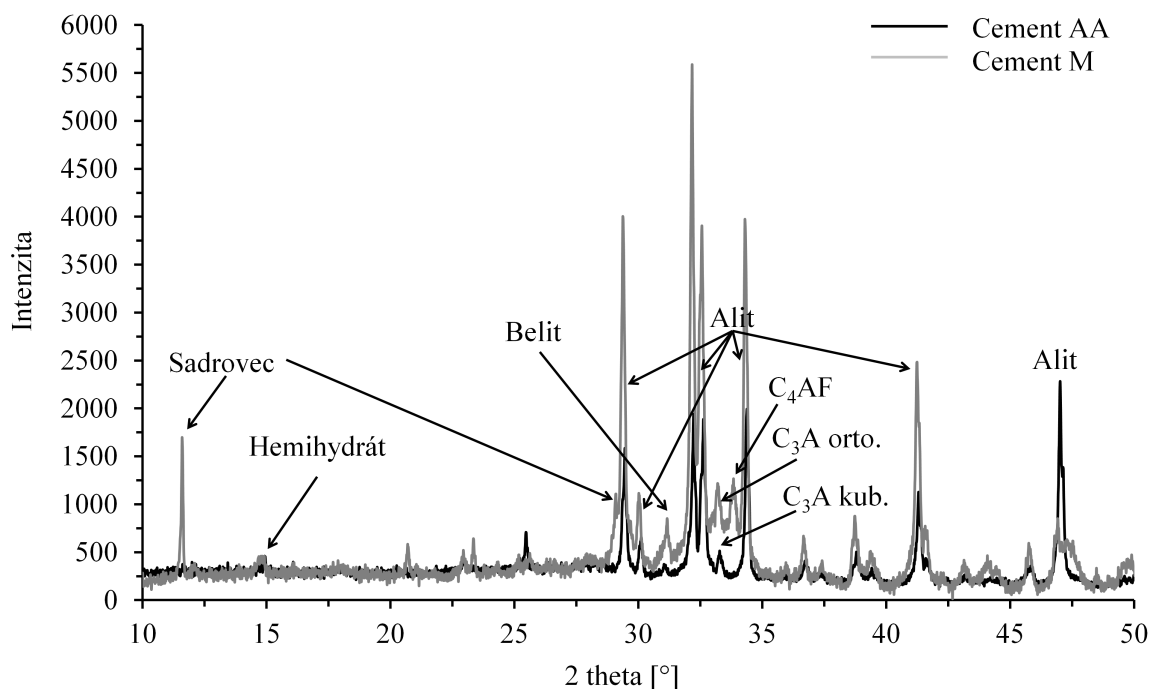


Obrázok 4.23: Kombinovaný graf cementu AA-REF

## 4.5 Fázové zloženie

V tejto kapitole budú popísané výsledky XRD analýzy fázového zloženia použitých vstupných spojív CEM I 42,5 R (M-REF) a CEM I 52,5 R (AA-REF) na röntgenovom difraktometri Empyrean od spoločnosti PAN analytical. Cieľom tejto analýzy bolo zistenie zastúpenia kryštalických fáz v oboch použitých cementoch.

Z grafu (obrázok 4.24) je vidieť, že cement AA-REF obsahuje iba kubický  $C_3A$ . Cement MM-REF obsahuje popri kubickom  $C_3A$  aj  $C_3A$  ortorombický. Kubický  $C_3A$  je na XRD grafe pozorovateľný pri difrakcii na  $32,2^\circ$ , ortorombický na  $32,4^\circ$  [16]. Je zrejmé, že rozlíšiteľnosť týchto dvoch substancií voľným okom je pomerne náročná. Keďže vyhodnocovací softvér XRD potvrdil prítomnosť ortorombického  $C_3A$  v cemente M, závery diskutované vo výsledkoch analýzy izotermickej kalorimetrie (kapitola 4.2) sa týmto potvrdili. Z grafu je tiež vidieť, že cement M-REF obsahuje značne viac sadrovca a o niečo viac hemihydrátu ako síranovzdorný cement AA-REF. Tým sa dá vysvetliť nutnosť korekcie  $SO_4^{2-}$  iónov sadrovcom pri cementoch M. Prítomné  $SO_4^{2-}$  ióny taktiež vykazujú vyššiu afinitu k ortorombickému  $C_3A$  oproti kubickému. Týmto môže byť reaktivnosť ortorombického  $C_3A$  s inými zložkami počas hydratácie v cemente potlačená [2]. Cement M-REF taktiež obsahuje technickú fázu brownmillerit  $C_4AF$ . Cement AA  $C_4AF$  neobsahuje, čo je prezentované práve jeho bielym sfarbením. Majoritnou zložkou u oboch cementov je minerálna, resp. technická fáza  $C_3S$  – alit.



Obrázok 4.24: Fázové zloženie cementov AA aj M

## Kapitola 5

### Záver

Táto bakalárska práca sa zaoberala štúdiom vyčerpania vo vybraných cementových spojivách. V teoretickej časti tejto práce boli spracované základné informácie o cementových spojivách so zameraním najmä na hydratáciu PC, účinok mletia na tento proces a potrebu regulácie sadrovca v PC. V experimentálnej časti boli uvedené pracovné postupy ku každej z použitých metód.

Cementovými prekurzormi v tejto práci boli síranovzdorný CEM 52,5 R (AA-REF) a CEM I 42,5 R (M-REF), ktoré boli pomleté na guľovom planétovom mlyne na rôzne frakcie. Metódou laserovej difrakčnej analýzy sa študovali veľkosti častíc cementov vplyvom mletia. Výstupom tejto metódy boli granulometrické krivky s hodnotami  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  a  $D_{99}$ . U oboch cementov sa potvrdil približne lineárny pokles strednej veľkosti častíc ( $D_{50}$ ) s exponenciálnym predĺžením doby mletia. Ani s extrémnym predĺžením mlecieho času a pri použitom type mletia sa nám nepodarilo dosiahnuť zníženie veľkosti častíc pod  $0,30\ \mu\text{m}$ . Pri vyskladavaní cementových zmesí sa nám podarilo dosiahnuť výrazné rozšírenie hustotnej distribúcie a zlinearizovanie kumulatívnej distribúcie veľkosti častíc.

Z výstupov izotermickej kalorimetrie sa podal návrh na korekciu prídavku sadrovca (S), ako zdroja  $\text{SO}_4^{2-}$  iónov, pre optimálnu hydratáciu. Pre frakcie cementu M sú to nasledujúce hodnoty. Optimálny prídavok S pre cement M-30 činí 3 %. Pre cement M-2 je to 6 % S a k cementu M-6 treba pridať 8,5 % S. Korekcia pre tento druh cementu je nevyhnutná. Z výsledkov práce je jasné, že pre síranovzdorný cement AA je korekcia  $\text{SO}_4^{2-}$  iónov sadrovcom doporučená, no nie nevyhnutná. V práci sme tento doporučený prídavok S stanovili pre cement AA-30 na 0,25 %, pre cement AA-2 na 0,5 % a pre cement AA-6 s najmenšou strednou veľkosťou častíc na 0,75 %. Pri oboch typoch cementov sme túto korekciu nastavovali tak, aby vyčerpanie síranových iónov nastalo približne 2-3 hod za hlavným hydratačným píkcom daného cementu.

Dosiahnuté výsledky môžu slúžiť ako motív pre ďalší výskum v tejto oblasti a môžu byť do budúcnu nápomocné pri príprave vysokohodnotných betónov na báze PC. Na záver sa dá konštatovať, že vytýčené ciele práce boli splnené v ich plnom rozsahu.

# Literatúra

- [1] Aïtcin, P.-C.: *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005, ISBN 80-86769-39-9.
- [2] Alonso, M.; Puertas, F.: Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C3A. Effect of sulfate. *Construction and Building Materials*, ročník 78, 2015: s. 324 – 332, ISSN 0950-0618, doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.050>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181401352X>
- [3] Ben-Arfa, B. A.; Salvado, I. M. M.; Pullar, R. C.; aj.: The influence of processing parameters on morphology and granulometry of a wet-milled sol-gel glass powder. *Ceramics International*, 2018, ISSN 0272-8842, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.080>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218309519>
- [4] Bergold, S.; Goetz-Neunhoffer, F.; Neubauer, J.: Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration. *Cement and Concrete Research*, ročník 93, 2017: s. 32 – 44, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.006>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616300734>
- [5] Bílek, V.: *Alkalicky aktivované systémy*. Dizertačná práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017.
- [6] Brandštetr, J.: Tuhé produkty spalování uhlí. In *Technický týdeník*, roč. 42, č. 22 1994, s. 11–12.
- [7] Bria Invenia, s.r.o: Mosty a betónové konštrukcie. In *Buildustry*, ročník 1, 2 2017, s. 33–34.  
URL [http://www.briainvenia.sk/images/pdf/sk/2017/BUILDUSTRY-02\\_2017.pdf](http://www.briainvenia.sk/images/pdf/sk/2017/BUILDUSTRY-02_2017.pdf)
- [8] Bárta, R.: *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961.
- [9] Bye, G.: *Portland cement*. London: Thomas Telford, druhé vydání, 1999, ISBN 0727727664.
- [10] Camarini, G.; Milito, J. A. D.: Gypsum hemihydrate–cement blends to improve renderings durability. *Construction and Building Materials*, ročník 25, č. 11, 2011: s. 4121 – 4125, ISSN

- 0950-0618, doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.048>.  
 URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811001887>
- [11] Cement: katalog stavebních hmot: *Výzkumný ústav stavebních hmot*. Brno, 1963.
- [12] Cementir Holding S.p.A.: Cement Aalborg. 2018.  
 URL <https://www.heidelbergcement.cz/cs>
- [13] Chen, X.; Zhou, J.; Yan, Y.: Hydration of ultrafine and ordinary Portland cement at early ages. *KSCE Journal of Civil Engineering*, ročník 18, č. 6, Sep 2014: s. 1720–1725, ISSN 1976-3808, doi:[10.1007/s12205-014-1167-x](https://doi.org/10.1007/s12205-014-1167-x).  
 URL <https://doi.org/10.1007/s12205-014-1167-x>
- [14] Collepardi, M.: *Moderní beton*. 1. vydání. Praha: IC ČKAIT, 2009, ISBN 978-80-87093-75-7.
- [15] Dinter, O.: *Drcení a mletí nerozstných surovin*. Praha: SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1984.  
 URL <http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:9dbc1fc0-4696-11e7-aac4-005056827e51?page=uuid:d3d51970-6565-11e7-8b50-001018b5eb5c>
- [16] Dubina, E.; Plank, J.; Black, L.: Impact of water vapour and carbon dioxide on surface composition of C3A polymorphs studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, ročník 73, 2015: s. 36 – 41, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.026>.  
 URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461500068X>
- [17] Ettringite Formation and the Performance of Concrete: Portland cement association. Technická zpráva, 2001.  
 URL [http://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_concrete\\_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf](http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf)
- [18] European Committee for Standardization: ČSN EN 197 - 2 ed. 2. duben 2012.  
 URL <https://www.technickenormy.cz/>
- [19] European Committee for Standardization: ČSN EN 196 - 1. Říjen 2016.  
 URL <https://www.technickenormy.cz/>
- [20] Flatt, R. J.; Scherer, G. W.; Bullard, J. W.: Why alite stops hydrating below 80°C. 9, 2011: s. 987 – 992, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.001>.  
 URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611001621>
- [21] Hesse, C.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.: A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research*, ročník 41, č. 1, 2011: s. 123 – 128, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.014>.  
 URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002292>

- [22] Hewlett, P.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4. \*, 2003.
- [23] Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydanie, Praha: STNL, ALFA, 1988.
- [24] Instruments, T.: Products. 2018.  
URL <http://www.tainstruments.com/>
- [25] Jirásek, J.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava,, 2008, ISBN 978-80-248-1378-3.  
URL <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>
- [26] Kolář, K.: *Betonujeme svépomocí*. Praha: Grada, 2010, ISBN 978-80-247-3248-0.
- [27] Kontoleon, F.; Tsakiridis, P.; Marinou, A.; aj.: Dry-grinded ultrafine cements hydration physicochemical and microstructural characterization. *Materials Research*, ročník 16, 04 2013: s. 404 – 416, ISSN 1516-1439.  
URL [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392013000200017&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000200017&nrm=iso)
- [28] Lerch, W.: The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes. 1946.
- [29] Minard, H.; Garraut, S.; Regnaud, L.; aj.: Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, ročník 37, č. 10, 2007: s. 1418 – 1426, ISSN 0008-8846,  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.001>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607001287>
- [30] Mitchell, L. D.; Margeson, J. C.: The effects of solvents on C–S–H as determined by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, ročník 86, č. 3, Dec 2006: s. 591–594, ISSN 1572-8943, doi:[10.1007/s10973-006-7712-1](https://doi.org/10.1007/s10973-006-7712-1).  
URL <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7712-1>
- [31] Můj beton.cz: Hydratace cementu. cit. 2018-02-10.  
URL <http://www.mujsbeton.cz/hydratace-cementu>
- [32] Nkwanyana, S.; Loveday, B.: Addition of pebbles to a ball-mill to improve grinding efficiency. *Minerals Engineering*, ročník 103-104, 2017: s. 72 – 77, ISSN 0892-6875,  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.004>, sI: Comminution '16.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516302989>
- [33] Novotný, R.; Bartoníčková, E.; Švec, J.; aj.: Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement. *Procedia Engineering*, ročník 151, 2016: s. 80 – 86, ISSN 1877-7058, doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.383>, ecology and new building materials and products 2016.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816317714>

- [34] Opoczky, L.; Gavel, V.: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. *International Journal of Mineral Processing*, ročník 74, 2004: s. S129 – S136, ISSN 0301-7516, doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.07.020>, special Issue Supplement Comminution 2002.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751604000468>
- [35] PAN Analytical: Empyrean. 2018.  
URL <http://www.panalytical.com/Empyrean.htm>
- [36] Pytlík, P.: *Technologie betonu*. Brno: VUTIUM, 2000, ISBN 80-214-1647-5.
- [37] Quennoz, A.; Scrivener, K. L.: Hydration of C3A–gypsum systems. *Cement and Concrete Research*, ročník 42, č. 7, 2012: s. 1032 – 1041, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000920>
- [38] Quennoz, A.; Scrivener, K. L.: Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. *Cement and Concrete Research*, ročník 44, 2013: s. 46 – 54, ISSN 0008-8846, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.018>.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612002372>
- [39] Salomão, R.; Isaac, C.; Cardoso, F.; aj.: PSD, polymeric fibres and the permeability of refractory castables. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, ročník 82, č. 10, 2003: s. 9301–9305.
- [40] Saraya, M.: Stopping of cement hydration by various methods. ročník 6, 01 2010: str. .
- [41] Sehnal, T.: *Zjištění vlivu prostředí na hydrataci portlandského cementu*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015.
- [42] Seligman, R. B.: Production of diacetone alcohol. March 1959.  
URL <http://www.freepatentsonline.com/2879298.html>
- [43] STUBA: Prednášky: informačné listy zo stavebnej chémie. 2007.  
URL <http://www.kmti.szm.com/ch-p7.pdf>
- [44] Sympatec GmbH: HELOS/KR. 2018.  
URL <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/>
- [45] Šauman, Z.: *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993, ISBN 80-214-0509-0.
- [46] Šoukal, F.: Prednášky z predmetu: Speciální technologie maltovin. 2018.
- [47] Weiglová, J.: *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany pro přípravu kompozitů*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010.

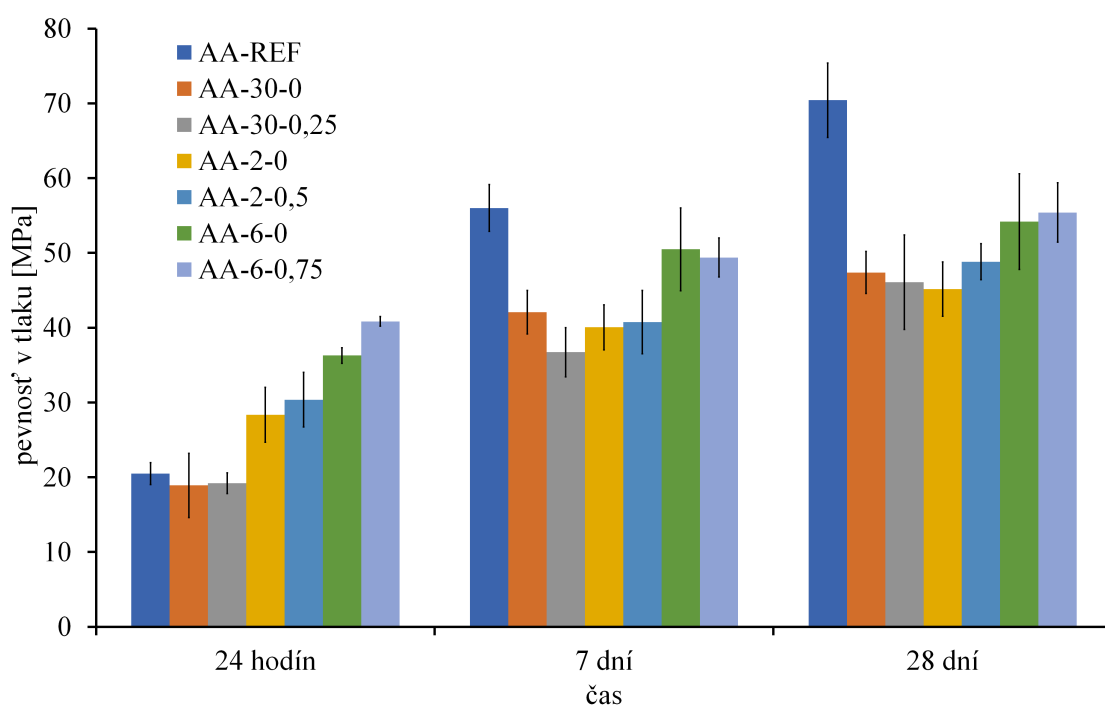


# Zoznam použitých skratiek

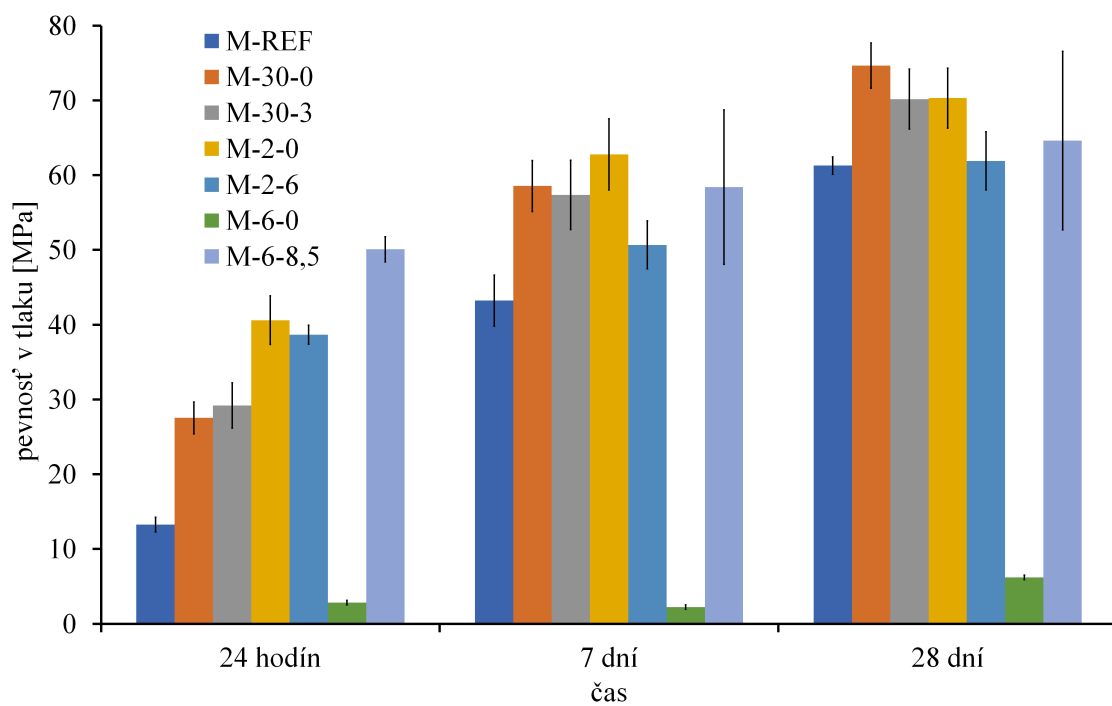
PC	portlandský cement
CH	portlandit
HDPE	vysokohustotný polyetylén
AA-REF	CEM I 52,5 R (biely; Aalborg Portland, a.s. – Aalborg, DK)
M-REF	CEM I 42,5 R (šedý; Českomoravský cement, a.s. – Mokrý, ČR)
ZA	vyskládaná cementová zmes z frakcií cementu CEM I 52,5 R
ZM	vyskládaná cementová zmes z frakcií cementu CEM I 42,5 R
w/c	hmotnostný pomer medzi vodou a cementom (vodný súčiniteľ)
S	sadrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )
XRD	röntgenová difrakčná analýza
STA	simultánna termická analýza
TG	termogravimetrická analýza
DTA	diferenčná termická analýza

## Príloha A

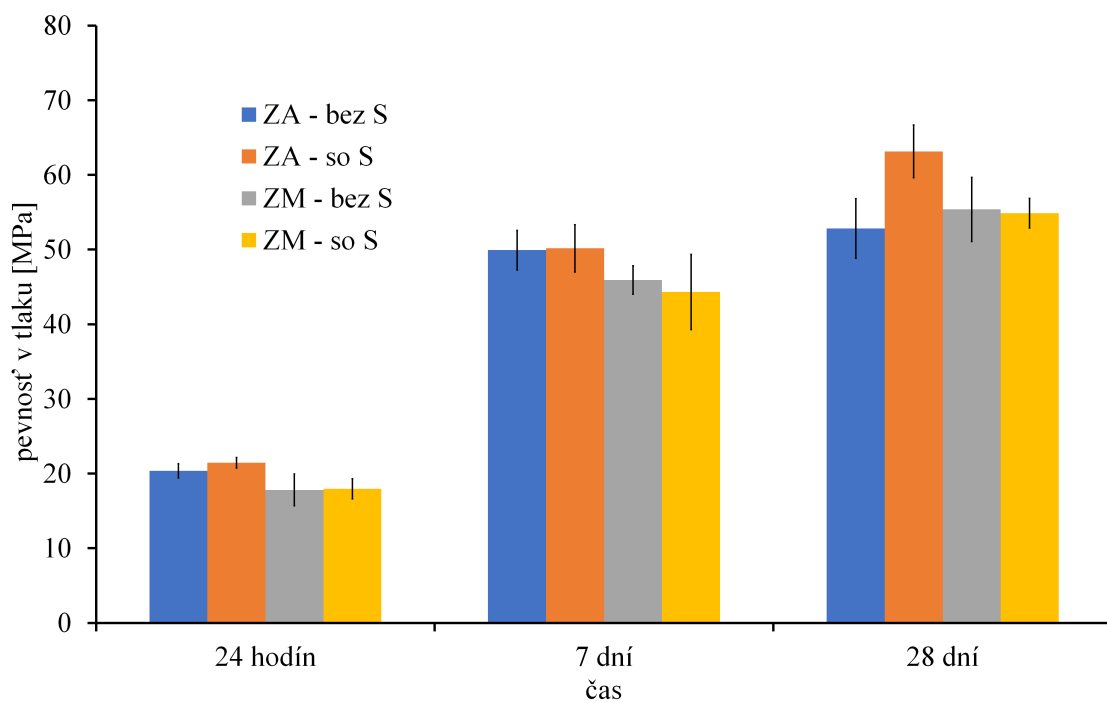
### Grafy z testovania mechanických parametrov



Obrázok A.1: Pevnosti v tlaku cementov AA



Obrázok A.2: Pevnosti v tlaku cementov M



Obrázok A.3: Pevnosti v tlaku cementových zmesí